

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
MEDIANTE REFORMADO DE BIOGÁS, UTILIZANDO
NANOCATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Fe Y Pd-Fe SOPORTADOS
SOBRE ALÚMINA Y ZEOLITAS Y DEPOSITADOS SOBRE MONOLITOS
DE CORDIERITA**

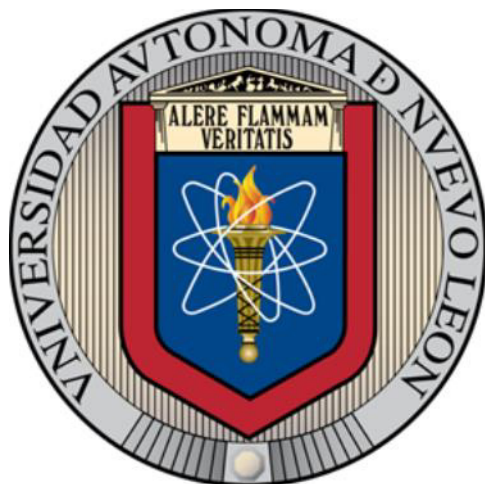
POR

I.Q. ANDRÉS FELIPE MEJÍA PAREDES

**COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

AGOSTO, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Actividad catalítica en la producción de hidrógeno mediante
reformado de biogás, utilizando nanocatalizadores bimetálicos
Pt-Fe y Pd-Fe soportados sobre alúmina y zeolitas y depositados
sobre monolitos de cordierita**

Por

I.Q. Andrés Felipe Mejía Paredes

**Como requisito para la obtención del grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

Agosto, 2018

Actividad catalítica en la producción de hidrógeno mediante
reformado de biogás utilizando nanocatalizadores bimetálicos Pt-Fe
y Pd-Fe soportados sobre alúmina y zeolitas y depositados sobre
monolitos de cordierita.

Aprobación de la tesis:

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Asesor de Tesis

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Secretario

Dr. José Rosario Guadalupe Sánchez López
Vocal

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que de una u otra manera hicieron posible la culminación de este trabajo mis más sinceros agradecimientos. En especial a mi familia, a mis amigos, a mi asesor, miembros del comité tutorial y profesores del posgrado.

Agradecimiento especial también a CONACYT por su apoyo económico y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por los servicios prestados.

RESUMEN

Andrés Felipe Mejía Paredes

Fecha de graduación: Agosto, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Actividad catalítica en la producción de hidrógeno mediante reformado de biogás utilizando nanocatalizadores bimetálicos Pt-Fe y Pd-Fe soportados sobre alúmina y zeolitas y depositados sobre monolitos de cordierita.

Número de páginas: 100

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio:

El biogás producto de la descomposición de residuos sólidos puede ser usado en la producción de gas de síntesis mediante procesos catalíticos de reformado. Se ha demostrado que el desempeño de esta reacción puede mejorarse depositando el catalizador sobre estructuras cerámicas del tipo monolitos. Por ello, se ha realizado la presente investigación cuyo objetivo fue estudiar el comportamiento en el reformado de biogás, utilizando catalizadores bimetálicos Pd-Fe y Pt-Fe soportados tanto en alúmina comercial (γ -alúmina) como en zeolita sintetizada (faujasita) y depositados por el método de impregnación sobre monolitos de cordierita. Las estructuras catalíticas preparadas se caracterizaron mediante las técnicas de XRD, TGA/DTA, FT-IR, MEB, EDS, TPR y fisiorción de N_2 . Posteriormente, se determinó la actividad catalítica y la selectividad de las mencionadas estructuras alimentando un flujo de 100 ml / min de una mezcla de CH_4 al 50% y CO_2 al 40%. La temperatura de trabajo del reactor monolítico se varió en un intervalo 400°C a 900°C y la concentración en la entrada y salida del reactor se midió en un cromatógrafo de gases.

Contribuciones y Conclusiones:

Se logró obtener una estructura catalítica compuesta por el sustrato cerámico y una capa catalítica con un espesor estimado de $173.3 \pm 14.7 \mu m$ sobre las paredes del mismo. De los catalizadores preparados, solo el de Pd-Fe/ Al_2O_3 (0.5%Pd-0.5%Fe) demostró tener un aceptable desempeño catalítico. Alcanzando una conversión del 73% en CH_4 y una selectividad hacia H_2 del 61%. Los catalizadores preparados con zeolita (faujasita) resultaron ser poco apropiados para la reacción, ya que a temperaturas superiores a los 600°C la estructura del material pierde sus propiedades cristalinas.

FIRMA DEL ASESOR: _____

CONTENIDO

CAPITULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2.....	7
ANTECEDENTES	7
2.1 Reformado seco de biogás.....	7
2.1 Catalizadores de platino	9
2.2 Catalizadores de paladio.....	12
2.3 Catalizadores con hierro	13
2.4 Catalizadores bimetálicos	14
2.5 Material de soporte para el catalizador	17
2.6 Uso de monolito	19
CAPITULO 3.....	27
APORTACIÓN CIENTÍFICA	27
CAPITULO 4.....	28
HIPÓTESIS.....	28
CAPITULO 5.....	29
OBJETIVOS	29
5.1 Objetivo general.....	29
5.2 Objetivos específicos	29
CAPITULO 6.....	31
METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	31
6.1 Preparación de los catalizadores monolíticos	31

6.1.1	Preparación de soluciones precursoras	31
6.1.2	Síntesis de zeolita del tipo faujasita	33
6.1.3	Deposición sobre la estructura cerámica	34
6.2	Caracterización de los catalizadores	36
6.2.1	Fisisorción de nitrógeno	36
6.2.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	37
6.2.3	Análisis térmicos	38
6.2.4	Temperatura programada de reducción (TPR)	38
6.2.5	Difracción de rayos X (DRX)	39
6.2.6	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	39
6.3	Pruebas Catalíticas	40
6.3.1	Biogás de Alimentación	40
6.3.2	Condiciones de operación	40
6.3.3	Sistema catalítico	43
6.3.4	Pruebas catalíticas	45
6.3.5	Análisis de resultados	47
CAPITULO 7		48
RESULTADOS		48
7.1	Preparación de los monolitos recubiertos	48
7.2	Caracterización de estructuras catalíticas	51
7.2.1	Análisis térmicos TGA/DTA	51
7.2.2	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.	57
7.2.3	Difracción de rayos X	60

7.2.4	Temperatura programada de reducción	63
7.2.5	Fisisorción de nitrógeno	66
7.2.6	Microscopia electrónica de barrido	70
7.3	Pruebas catalíticas	75
7.3.1	Catalizadores Pd-Fe/Al ₂ O ₃ y Pt-Fe/Al ₂ O ₃	75
7.3.2	Catalizadores Pd-Fe/Fau y Pt-Fe/Fau	80
7.3.3	Pruebas de estabilidad	82
CAPITULO 8.....		86
CONCLUSIONES.....		86
CAPITULO 9.....		90
RECOMENDACIONES.....		90
CAPITULO 10		91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sumario de tecnologías para utilización de biogás [6].	3
Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento de deposición aplicado.	34
Figura 3. Esquema del montaje de reacción utilizado.	43
Figura 4. Incorporación de la fase activa como función del número de ciclos.	48
Figura 5. Monolito antes del proceso de deposición(a), monolito con recubrimiento Pd-Fe/Al ₂ O ₃ (b), monolito con recubrimiento Pt-Fe/Al ₂ O ₃ (c).	51
Figura 6. Termograma TGA-DTA para la zeolita sintetizada.	52
Figura 7. Estructura de las zeolitas FAU y LTA [58], [59]. Tomado y modificado de Duan <i>et al.</i> (2007) y Nakano <i>et al.</i> (2010)	53
Figura 8. Termogramas de los monolitos preparados según su fase activa. a) Pt-Fe b) Pd-Fe.	56
Figura 9. Espectros FTIR de los catalizadores soportados en zeolita	58
Figura 10. Espectro FTIR a bajos números de onda para la zeolita calcinada.	59
Figura 11. Difractograma de la zeolita sintetizada.	61
Figura 12. Difractograma de la zeolita a distintas temperaturas de calcinación.	63
Figura 13. Perfiles TPR de los catalizadores soportados en alúmina.	65
Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para el monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	67
Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para el monolito Pd-Fe/Fau	68
Figura 16. Micrografía MEB del monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	71
Figura 17. Micrografía MEB de un canal del monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	72
Figura 18. Resultados del análisis EDS sobre un canal del monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	74
Figura 19. Concentración de los gases de salida para el catalizador Pt-Fe/Al ₂ O ₃ (a) y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ (b).	76
Figura 20. Conversión de CH ₄ para los monolitos Pd-Fe/Al ₂ O ₃ y Pd-Fe/Al ₂ O ₃ .	77
Figura 21. Selectividad de H ₂ para los monolitos Pd-Fe/Al ₂ O ₃ y Pt-Fe/Al ₂ O ₃ .	78
Figura 22. Conversión de CH ₄ para los catalizadores soportados en zeolita. a) Pt-Fe/Fau y b) Pd-Fe/Fau	81

Figura 23. Selectividad del H ₂ en función del tiempo de reacción para el catalizador Pd-Fe/Al ₂ O ₃	83
Figura 24. Monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ después de la prueba de estabilidad.	84
Figura 25. Micrografías MEB del monolito usado.	84
Figura 26. Resultados del análisis EDS para el monolito Pd-Fe/Al ₂ O ₃ usado...	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de antecedentes.	24
Tabla 2. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 30 ml de solución precursora.....	32
Tabla 3. Condiciones de operación.	41
Tabla 4. Valores de WHSV reportados.	42
Tabla 5. Resumen del proceso de preparación.	50
Tabla 6. Parámetros estructurales.....	54
Tabla 7. Resultados análisis texturales..	69
Tabla 8. Desempeño catalítico: tabla comparativa.	79

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la humanidad se ha sustentado en prácticas que causan un perjuicio sobre el medio ambiente. Se requieren grandes cantidades de energía para mantener el progreso y a lo largo de la historia, la principal fuente energética ha sido la combustión de recursos fósiles, con el inconveniente de la generación de gases contaminantes que terminan afectando la atmósfera. El impacto de estos gases sobre el clima, la salud, los ecosistemas, las actividades agrícolas, entre otros; se evidencia en la problemática ambiental que el planeta está sufriendo [1]. A lo anterior se suman otros inconvenientes no de menor importancia, estos son el crecimiento constante de la población y la generación desenfrenada de residuos que viene consigo. Según estudios del Banco Mundial [2], hay cerca de 3 mil millones de residentes urbanos generando 1.3 mil millones de toneladas de residuos por año y las estimaciones indican que para 2025 esto aumentará hasta los 4.3 mil millones de residentes, generando 2.2 mil millones de toneladas de residuos por año. El mismo estudio destaca que la mayoría de estos se confina en rellenos sanitarios, siendo esta una de las principales prácticas de manejo de desechos.

En estos sitios de disposición, se produce biogás como consecuencia del proceso de descomposición bacteriana bajo condiciones anaeróbicas. El biogás es un producto compuesto principalmente por metano (55-70%) y dióxido de carbono (30-45%) mezclados con pequeñas cantidades de otros gases incluidos compuestos orgánicos volátiles [3]. En los rellenos con inexistentes o deficientes sistemas de captura, estos gases se emiten a la atmósfera. Según estudios de la Agencia de Protección Ambiental (U.S. EPA, por sus siglas en inglés), las emisiones de metano (CH_4) provenientes de rellenos sanitarios alcanzaron las 850 MtCO_2e (megatoneladas equivalentes de CO_2) en 2010 y las proyecciones para 2030 indican un crecimiento en estas emisiones, al punto que para ese año, el 10% del total de las emisiones globales de CH_4 tendrán como fuente los rellenos sanitarios [4]. Los resultados de este mismo estudio clasifican a México dentro de los cinco países que más emiten CH_4 proveniente de rellenos sanitarios. El CH_4 y el CO_2 que forman el biogás, son los gases de efecto invernadero (GEI) que más contribuyen al cambio climático. Esto debido principalmente a que son los de mayor generación, y juntos representan cerca del 90% de las emisiones globales [5]. Si a lo anterior se agrega que la concentración de dichos gases en la atmósfera aumenta con los años, es innegable que el problema exige atención particular y resalta la importancia de los estudios enfocados en desarrollar tecnologías para aprovechar los gases en lugar de liberarlos a la atmósfera sin tratamiento.

El biogás tiene un amplio potencial de uso, en la Figura 1 se resumen las tecnologías actuales de aprovechamiento, las cuales van desde los procesos de generación energética hasta la producción de compuestos de mayor valor agregado.

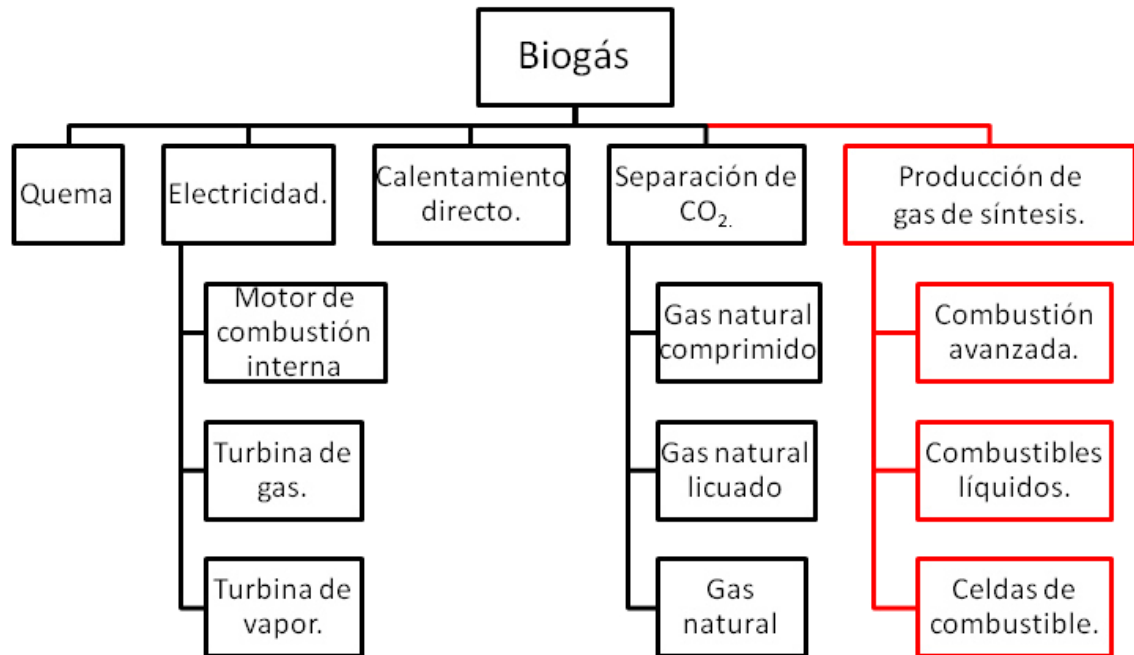


Figura 1. Sumario de tecnologías para utilización de biogás [6].

A pesar de ello, el método de disposición más comúnmente usado es la combustión directa con todos los problemas ambientales que esto implica. Otras aplicaciones están relacionadas con la utilización de su energía química, como lo es la producción de electricidad en motores, turbinas o en la cogeneración de energía térmica, generando agua a altas temperaturas y vapor. Incluso tiene potencial para ser aplicado como combustible para autos y

motores estacionarios [7]. Sin embargo, por su alto contenido en CO_2 el contenido calorífico y la estabilidad de flama del biogás disminuyen lo que se traduce en un incremento en las emisiones de CO , NO_x e hidrocarburos sin quemar cuando el biogás se utiliza como combustible en las aplicaciones mencionadas [6]. Además, los procesos de separación del CH_4 requieren altas presiones y condiciones criogénicas lo que hace que sean costosos [8].

Otra tecnología de uso que presenta importantes ventajas es utilizar el biogás para producir gas de síntesis mediante la reacción de reformado seco. El reformado es una reacción endotérmica que convierte directamente el CH_4 y el CO_2 a H_2 y CO . Estos dos últimos componen el gas de síntesis, el cual es una mezcla gaseosa valiosa porque puede ser usada como un potenciador de la combustión debido a su alta reactividad que mejora la eficiencia de combustión y reduce las emisiones del motor, como materia prima para la producción de combustibles líquidos mediante reacciones de Fischer-Tropsch o como una fuente de alimentación rica en hidrógeno para celdas de combustible.

El hidrógeno que puede obtenerse a partir de biogás, es una sustancia que puede ser aprovechada como fuente de energía, por lo que en la actualidad representa una de las principales alternativas para remplazar los combustibles fósiles. Además de ello, este elemento tiene aplicaciones como materia prima en diversos procesos industriales. Su producción mundial para 2016 se estimó

en cerca de 70 millones de Mt según un estudio del Departamento de Energía de Estados Unidos (U.S. DOE por sus siglas en inglés) [9]. Si bien el proceso de reformado más usado en la industria química es el que tiene gas natural como materia prima, la cual alcanza un 50% del hidrógeno producido en el mundo [10], el biogás representa una materia prima alternativa al gas natural por su similitud, lo que implica pocos cambios en las tecnologías comunes de reformado.

Los estudios que se enfocan en el desarrollo de la tecnología de reformado, están encaminados al desarrollo de catalizadores con alta actividad catalítica y estabilidad con el fin de reducir las altas temperaturas requeridas así como también aumentar la tasa de reacción, disminuir la desactivación del catalizador por envenenamiento y la deposición de carbón. El desempeño de esta tecnología depende en gran medida del catalizador por lo que los esfuerzos deben encaminarse en desarrollar los catalizadores adecuados para lograr el mejor balance entre costo de producción y desempeño obtenido, además de que puedan verse menos afectados por las principales dificultades propias del proceso de reformado [7].

En la revisión bibliográfica se encontró un número importante de investigaciones que reportan desempeños aceptables para catalizadores con presencia de metales nobles (Rh, Ru, Pt, Pd) en su fase activa. Además, la

combinación de dichos metales con otros no nobles (Co, Fe, Cu, Mn) ha sido reportada como conveniente en aras de obtener mejores desempeños. De manera similar, a partir de las investigaciones revisadas se determinó que la deposición de la fase activa sobre monolitos de cordierita resulta una modificación interesante. Puesto que se reportan mejoras en los resultados como consecuencia de su uso.

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente y con el propósito de aportar a la línea de investigación referente al reformado de biogás, en este proyecto se estudió el comportamiento de catalizadores bimetálicos preparados a partir de metales nobles como el Pd y Pt, y metales de transición como el Fe; todos ellos soportados en alúmina y zeolita y depositados sobre monolitos de cordierita.

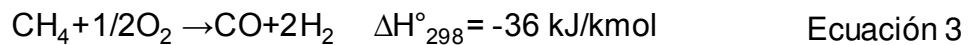
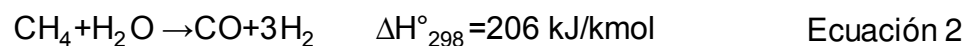
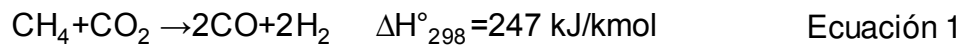
El resultado más relevante radica en que se lograron sintetizar estructuras catalíticas compuestas por el sustrato cerámico (monolito de cordierita) y un recubrimiento catalítico sobre las paredes del mismo. De dichas estructuras, la preparada con Pd-Fe/Al₂O₃ demostró tener un aceptable desempeño catalítico. Alcanzando una conversión del 73% en CH₄ y una selectividad hacia H₂ del 61%.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Reformado seco de biogás

El reformado es la principal técnica usada para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos livianos, entre ellos el metano, uno de los principales componentes del biogás [8]. Dicha técnica puede efectuarse con algunas variantes dependiendo de las reacciones que se lleven a cabo, entre las más importantes están el reformado seco (Ecuación 1), el reformado húmedo (Ecuación 2) y la oxidación parcial (Ecuación 3):



El reformado húmedo es una técnica ampliamente comercializada para generar gas de síntesis; sin embargo, la reacción por ser endotérmica necesita una alta temperatura para ser activada. Por su parte, el reformado autotérmico que combina el reformado húmedo (Ecuación 2) y la oxidación parcial de metano (Ecuación 3), aprovecha que esta última reacción es exotérmica para generar el calor que necesita la otra. Desafortunadamente, se requiere que la

operación se controle con precisión de lo contrario puede ocurrir sobrecalentamiento [11]. En cuanto al reformado seco (Ecuación 1) se tiene que ésta también es una reacción altamente endotérmica con todas las desventajas que esto implica, sin embargo; esta técnica adquiere una relevancia importante ya que ofrece beneficios importantes como lo son menores costos operativos respecto a los otros procesos de reformado [12], el aprovechamiento de gases de efecto invernadero como el CH_4 y el CO_2 , además de que normalmente se obtiene por este método una baja relación H_2/CO , apropiada para la síntesis de químicos e hidrocarburos mediante procesos como el de Fischer-Tropsch [7], [8], [13].

Otro aspecto que no se puede pasar por alto, es que el reformado seco presenta una tendencia a la desactivación de los catalizadores como resultado de la formación de coque. Respecto a lo anterior, se ha determinado que dicha formación de carbono puede ser controlada entre otras cosas mediante el uso de soportes que favorezcan la reacción de disociación de CO_2 hacia CO y O , especies responsables de la limpieza de la superficie metálica [14]; o seleccionando fases activas menos propensas a las reacciones de formación de coque. Por tal razón, el desafío que ha concentrado mayores esfuerzos está relacionado con el desarrollo de materiales catalíticamente activos que ofrezcan

desempeños destacables y que presenten una baja formación de coque en el catalizador o en las zonas frías del reactor.

El níquel es el metal de mayor uso como fase activa en los procesos de reformado debido a su abundancia relativa y bajo costo; sin embargo, se ha encontrado que dicho metal induce con facilidad la deposición del carbono lo que resulta en la desactivación del catalizador [8], [11], [15], [16]. Por ello, a parte del níquel, se han estudiado algunos metales nobles que también tienen potencial para ser usados en la preparación de catalizadores. Metales nobles como Rh, Ru, Pd, Pt, Ir; han mostrado un desempeño prometedor en términos de conversión y selectividad [11], [14]–[25], además de una alta resistencia a la coquización, estabilidad y capacidad para trabajar en aplicaciones a altas temperaturas ($>750^{\circ}\text{C}$) [8].

2.1 Catalizadores de platino

De los metales mencionados anteriormente, el platino ha recibido una considerable atención. Los catalizadores con contenido de este metal en su fase activa, han demostrado tener interesantes cualidades en el proceso de reformado seco, entre ellas se tiene una larga vida útil, una mejor selectividad y una alta resistencia a la deposición de carbono en comparación con los catalizadores de níquel [15], [26], [27].

Entre los trabajos que respaldan lo anterior están el de García *et al.* (2010b), quienes estudiaron el reformado de CO_2 sobre catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ preparados utilizando dos tipos de alúmina como soporte, una comercial y otra sintetizada con estructura nanométrica, en un intervalo de temperaturas de 600 hasta 800 °C. Su propósito fue elucidar el mecanismo de reacción utilizando métodos de estado estacionario y transitorio [26]. Sus resultados demuestran un aumento de la conversión con la temperatura, alcanzando un valor de 82.1% y 95.4% en CH_4 y CO_2 respectivamente a 800°C para el catalizador con alúmina nanométrica. Además, evidencian la presencia de especies Pt^0 con una alta estabilidad y dispersión sobre los catalizadores. Según los autores, en esta superficie las moléculas de CH_4 y CO_2 logran ser activadas desencadenando las reacciones de reformado. Lo anterior, contribuyó a que el catalizador de alúmina nanométrica presentara el mejor desempeño en la reactividad y baja tasa de formación de carbono. Finalmente, concluyen que las diferencias morfológicas entre los soportes de catalizador pueden afectar, en general, el rendimiento del catalizador en el proceso.

Por otra parte, teniendo en cuenta la actividad catalítica del platino en el reformado seco y las propiedades del MgO como soporte, Yang *et al.* (2006) prepararon una serie de catalizadores de Pt/MgO para estudiar sus propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica. Efectuaron el proceso de reformado a

distintas condiciones y variaron la carga de platino en el catalizador para determinar su efecto (0.10-1.50%p). Sus resultados muestran que la temperatura y la carga de platino tuvieron gran influencia sobre el desempeño del catalizador. Determinaron por ejemplo, que bajas temperaturas generan baja conversión y selectividad, destacando además que los catalizadores con una carga de 0.80% exhibieron los mejores resultados [27].

El efecto promotor del platino también ha sido estudiado, encontrándose que la presencia de este metal noble en la fase activa de un catalizador bimetalico mejora la estabilidad catalítica y la reducibilidad. Es conocido que soportar un metal sobre un óxido metálico con una fuerte basicidad tipo Lewis, disminuye la formación de carbono. Además, las características superficiales y la morfología del soporte influyen en la interacción metal-soporte, afectando la dispersión del metal y su reducibilidad, así como también la actividad catalítica y la estabilidad [15].

Con el propósito de evidenciar lo anterior, García *et al.* (2010a) estudiaron el resultado de incluir platino en la fase activa del catalizador basada originalmente en níquel. Adicionalmente se evaluó el efecto de utilizar alúmina nanométrica en lugar de la alúmina comercial típica. Las pruebas que obtuvieron demostraron que la presencia de Pt y el uso de nanoestructuras mejoran las conversiones de CH₄ y CO₂. Además, sus resultados evidencian

que el platino impide la deposición de coque y posibilita trabajar a una menor temperatura de operación. En cuanto a la estabilidad se obtuvieron resultados que llevaron a concluir que la estabilidad se ve mejorada con la presencia de platino [15].

2.2 Catalizadores de paladio.

Otro de los metales nobles que ha sido objeto de estudio en procesos de reformado es el paladio. Los catalizadores con Pd pueden exhibir alta actividad y estabilidad según ha sido demostrado en algunas investigaciones [28]–[33]. Entre ellas está la realizada por Yamaguchi e Iglesia (2010), quienes evaluaron los efectos de los reactantes y la concentración de los productos sobre el factor de recambio (TOF por sus siglas en inglés), en las reacciones de reformado de CH₄. Sus resultados evidencian que las superficies cargadas con Pd son mucho más reactivas a la activación de los enlaces C-H que las superficies con otros metales Ni, Ru, Rh, Ir, Pt [30]. Este es un hecho a destacar ya que dicha activación es uno de los pasos determinantes en el mecanismo de reacción de reformado.

Basado en lo anterior Cassinelli *et al.* (2014)[29] estudiaron el efecto de las propiedades superficiales y estructurales de catalizadores de Pd sobre la actividad y estabilidad en procesos de reformado. Encuentran que los catalizadores exhiben un incremento en la conversión de CH₄, pero esta

después de 2h de trabajo empieza a decaer como consecuencia de la desactivación provocada por la aglomeración de las partículas de Pd y la deposición de carbono. Los catalizadores que demostraron menor disminución en la conversión fueron aquellos cuya preparación logró una mayor dispersión de la fase activa. Con base en lo anterior y en la caracterización de sus catalizadores, los autores concluyen que la naturaleza del soporte y la interfaz soporte-metal juegan un papel importante en la actividad y estabilidad de los catalizadores de Pd.

Otro estudio a destacar es el realizado por Li *et al.* (2004) [33], quienes comparan el desempeño catalítico en reacciones de reformado de catalizadores de Rh, Pt y Pd soportados en alúmina, analizando mediante termografía infrarroja, los perfiles de temperatura durante las reacciones de reformado. Encuentran que los catalizadores de Pd muestran una mayor actividad a la entrada del lecho catalítico pero sufren desactivación causada principalmente por la aglomeración de la fase activa. De igual forma que la referencia anterior, los autores argumentan que la dispersión deficiente de la fase activa es responsable de tal desactivación.

2.3 Catalizadores con hierro

Se ha reportado que la adición de Fe a catalizadores trae beneficios, ya que las especies de óxidos de Fe incrementan la movilidad del oxígeno en el

catalizador lo cual contribuye a la reducción en la formación de carbono. Estudios como el de Theofanidis *et al.* (2015) establecen que el Fe sufre una segregación parcial de la aleación formando especies FeO_x durante el reformado seco. Lo anterior es beneficioso debido a que reduce la acumulación superficial del carbono por medio de la interacción con el FeO_x produciendo CO [12].

2.4 Catalizadores bimetálicos

A pesar de las ventajas que representa el uso de metales nobles, no se puede desconocer que su utilización a gran escala está limitada por el elevado costo que implican [8], por tal razón, se han buscado alternativas en aras de lograr un equilibrio entre costo y desempeño obtenido. Es así como junto a los nobles, también se han estudiado metales de transición como Fe, Co, Zr, los cuales presentan resultados aceptables a un menor costo, sobre todo si se utilizan como parte de la fase activa; es decir, en catalizadores de tipo bimetalico.

Los catalizadores bimetalicos muestran comúnmente una mejora en la actividad catalítica y la selectividad en reacciones heterogéneas en comparación con los monometálicos [17], por lo que despiertan un interés considerable y han sido objeto de un buen número de investigaciones. Se ha determinado por ejemplo que la actividad de los catalizadores basados en

platino puede ser mejorada mediante la adición de diferentes promotores como Sn, Ge, Fe, K, Na, Co [14], [22], [34]. Esto como consecuencia de la aparición de sitios mixtos formados por óxidos de estos promotores que interaccionan con el metal noble. Además, como lo establecen Hernan *et al.* (2007), estos promotores pueden afectar la interacción entre el reactivo y el sitio catalítico al modificar las propiedades electrónicas del metal noble [34]. En dicho estudio se comparó el comportamiento de catalizadores bimetálicos Pt-Fe soportados sobre Al_2O_3 preparados siguiendo distintos métodos y con distintas cargas de Fe. Sus resultados evidencian que el método de preparación genera comportamientos diferentes la actividad, los catalizadores preparados mediante el método de humedad incipiente para Fe y posterior intercambio iónico para Pt lograron mejor desempeño, pero en general los resultados fueron mejores para los catalizadores bimetálicos.

En investigaciones como la de Ballarini *et al.* (2005), [14] se estudió el comportamiento de catalizadores basados en Pt soportados sobre alúmina, la cual doparon con metales alcalinos como Na, K para evaluar su efecto en el desempeño del catalizador en un proceso de reformado seco de metano. Encontraron que los soportes dopados con Na y K mostraron un mayor desempeño catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en comparación a la alúmina sin dopaje. Sus resultados muestran que la adición de estos metales

impidió la deposición de carbono. Concluye que tanto la adición de Na como la de K sobre el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mejora la actividad catalítica ya que proveen sitios básicos lo cual favorece la reacción de disociación del CO_2 a CO y O. Las especies de O pueden reaccionar con el carbono depositado sobre el platino, limpiando la fase metálica del catalizador. La reacción de reformado se efectuó en un reactor de lecho empacado. Inicialmente las muestras se reducen a 550°C con H_2 durante 3 horas y después se llevaron a la temperatura de reacción (entre 550 y 800°C), después de alcanzar la temperatura se ingresó el biogás en una relación CH_4/CO_2 igual a 1 al reactor con un flujo de 20 mL/min . El tiempo de reacción fue de 285 min. Para estudiar la estabilidad del catalizador se realizaron pruebas adicionales durante 5,800 min a 800°C . Los autores reportan cambios estructurales en todos los catalizadores estudiados, sin embargo no obtuvieron una incidencia apreciable de estos cambios sobre la actividad catalítica.

También se destaca el trabajo de Rachmady y Vannice (2002), en el que estudiaron la hidrogenación del ácido acético en fase vapor soportado en una familia de catalizadores de Pt-Fe [22]. Estos catalizadores se caracterizaron por espectroscopia Mössbauer y FTIR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier) para determinar las fases de Fe presentes durante las reacciones. Variaron la fracción molar de Pt en los catalizadores bimetálicos de Pt-Fe/ SiO_2

desde 0.04 hasta 0.64%p/p. Con ellos determinaron que la adición de Pt al Fe para formar partículas de Pt-Fe bimetálicas incrementa la capacidad de reducción del hierro durante el pre tratamiento mejorando su actividad y selectividad, particularmente con catalizadores con bajas relaciones de Pt/Fe. La desactivación que ocurre con el catalizador de Fe asociada con la formación de carburo de hierro, fue incluso prevenida con la adición de Pt bajo condiciones de reacción.

2.5 Material de soporte para el catalizador

Un elemento importante en el desempeño de un catalizador es el material que se utilizará como soporte, estos juegan un papel importante tanto en el aumento de la actividad catalítica como en la reducción de la deposición del carbono. Los materiales que tradicionalmente se utilizan como soporte son óxidos tales como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CeO_2 y algunos tipos de zeolitas. Estas últimas han demostrado que pueden mejorar la estabilidad y selectividad de la reacción de reformado debido a propiedades idóneas como estructura micro porosa, alta área superficial y afinidad por la adsorción de CO_2 [35]. Otro aspecto importante es que la reacción de reformado se ve favorecida cuando hay una baja concentración de sitios ácidos tipo Lewis y presencia de fuerza básica, aspectos que pueden ser aportados por las zeolitas [36], [37].

Se ha efectuado un buen número de estudios de reformado de metano haciendo uso de zeolitas, la mayoría de ellos en reactores de lecho fijo. Sin embargo, también es posible acoplarlos a un monolito con el fin de aprovechar las ventajas técnicas que tienen estos cerámicos en este tipo de reacciones. Una de las formas típicas de recubrir el monolito con las zeolitas es mediante deposición de una suspensión de partículas de zeolitas seguida de un tratamiento térmico de estabilización. Este método se destaca por su simplicidad y versatilidad además de que asegura una menor distancia de difusión hacia los sitios activos para los reactivos que fluyen por los canales [38]. El método de preparación se resume en ciclos de remojo del monolito en la suspensión, aireo para evitar el taponamiento de los canales, secado y calcinación, siendo esta última la etapa más importante por ser la que determina la adhesión en las paredes del monolito.

La alúmina muestra ventajas sobre otros soportes, por ser un material de bajo costo y por sus propiedades tales como área superficial moderada, buena resistencia mecánica, estabilidad térmica e hidrotérmica y concentración limitada de defectos en sus estructuras cristalinas [39], [40]. Las propiedades químicas de este óxido están relacionadas con los grupos hidroxilo (OH) resultantes de la quimisorción del agua disociada. Después de tratamiento térmico, la coexistencia de grupos OH y de sitios ácidos de Lewis coordinados e

insaturados en la superficie hace a la γ -alúmina un soporte bifuncional, siendo capaz de injertar especies químicas con los grupos OH y a la misma vez puede ser atacado por nucleótidos en los sitios ácidos de Lewis. Por lo tanto, este material puede proporcionar funciones catalíticas adicionales a la fase activa cuando se usa como soporte [40].

2.6 Uso de monolito

Estudios demuestran que el desempeño del catalizador puede mejorarse soportando la fase activa sobre un material de alta área superficial como los monolitos de cordierita [41]–[47]. Los soportes monolíticos son piezas por lo general de material cerámico o plástico, compuestas de canales o celdas interconectadas y repetidas. El propósito de su uso radica en que es posible depositar sobre las paredes del monolito el catalizador por medio de procedimientos que varía según el tipo de monolito y el funcionamiento que se le va a dar. Esto con el fin de que los reactantes ingresen a cada uno de los canales, interactúen con el catalizador de las paredes y los productos resultantes continúen por los canales hasta la salida.

El uso de estos materiales conlleva ciertas ventajas que hacen atractivo su uso. En primer lugar está en que ofrece una gran área frontal de apertura lo que se refleja en una muy pequeña resistencia al flujo y por lo tanto una menor caída de presión. Esto último, implica a su vez una menor pérdida de energía

en el sistema. Además ofrecen una gran área superficial en un reactor más ligero y más compacto en comparación a uno típico de lecho empacado, El menor peso permite un rápido calentamiento del catalizador favoreciendo la conversión de los reactivos. Por otra parte, la gran área superficial permite una alta conversión cuando la velocidad está controlada por la transferencia de masa. Adicionalmente se tiene que son más resistentes a las vibraciones mecánicas y al desgaste, condiciones comunes en la operación de lechos empacados.[48] Los monolitos más comunes están hechos de materiales cerámicos como la cordierita ($2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), la cual tiene altas temperaturas de fusión 1465°C , alta resistencia a la oxidación y puede ser preparada para tener una alta resistencia al choque térmico, propiedades que la hacen atractiva para procesos térmicamente exigentes.

Lo anterior ha motivado su uso en procesos químicos diversos, entre ellos el reformado de metano. A manera de ejemplo se tiene investigaciones como la de Araki *et al.* (2009), en la que estudiaron las condiciones de alimentación en un proceso de reformado auto térmico haciendo uso de catalizadores de Ni soportados en un monolito de cordierita. En el estudio analizan variables como las temperaturas de alimentación para determinar condiciones óptimas de los gases de alimentación. Utilizaron un catalizador de níquel depositado sobre un monolito de cordierita mediante técnica de

revestimiento por inmersión. Las estructuras catalíticas fueron caracterizadas mediante análisis DRX. Como resultados reportan que la velocidad de reacción de la reducción disminuye significativamente a bajas temperaturas con coexistencia de vapor y oxígeno resultando en la oxidación del Ni metálico a óxidos de níquel y la consecuente desactivación del catalizador.[43]

Araki *et al.* (2009a) desarrollan otra investigación enfocada en el reformado auto térmico sobre monolito con catalizadores de níquel, esta vez en una planta de biogasificación a escala piloto. Siguen un proceso de preparación por recubrimiento por inmersión similar a sus investigaciones anteriores. Los catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), fisisorción de nitrógeno, y temperatura programada de oxidación (TPO) para determinar la deposición de carbono. Trabajaron con biogás real, por lo que necesitaron acoplar procesos previos de reducción para compuestos como siloxáneos entre otros mediante torres de adsorción con óxidos de hierro y carbón activado. Aun así, pusieron a prueba el efecto de estos contaminantes en pruebas de durabilidad. Reportaron como resultados un desempeño constante a lo largo de 250 horas de reacción, por lo que concluyen que los compuestos orgánicos residuales en el biogás que no se removieron en los tratamientos previos y no tuvieron influencia en la actividad catalítica.[41]

También Balzarotti *et al.* (2016) hacen uso de monolitos en este caso para evaluar el desempeño de catalizadores de níquel soportados en CeO_2 en un proceso de reformado con vapor y oxígeno. En su investigación los catalizadores son preparados en dos etapas, primero efectúan precipitación-impregnación seca seguida de un proceso de impregnación incipiente para obtener el catalizador con la fase activa de níquel. Finalmente, para depositar el catalizador sobre el monolito utilizan la técnica de recubrimiento por inmersión. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante DRX, fisisorción de nitrógeno, quimisorción, TPR (Temperatura Programada de Reducción), MET y MEB EDX (Microscopia Electrónica de Barrido). Como aspecto a destacar, evalúan el desempeño del proceso en términos de la carga depositada y la adhesión. Obtuvieron capas homogéneas y bien adheridas con la técnica que usaron. Resaltan la influencia de las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores sintetizados sobre la actividad catalítica. Obtienen mejores desempeños sintetizados a velocidades espaciales más altas [44].

Otro estudio importante es el desarrollado por Brussino *et al.* (2016a), en el cual hacen uso de catalizadores soportados en alúmina sobre monolitos de cordierita para la deshidrogenación de etano [45]. Su importancia radica en que los autores ponen a prueba dos de las estrategias más comunes para recubrir monolitos. En la primera, se prepara una suspensión coloidal que contiene la

alúmina a utilizar y se realizan ciclos de inmersión y secado del monolito hasta recubrirlo con la cantidad deseada de alúmina, a continuación, el monolito recubierto se calcina y se pasa a incorporarle la fase activa en ciclos similares de inmersión y secado. La segunda estrategia consiste en una etapa inicial en la que se prepara de forma típica el catalizador por medio de impregnación de la fase activa sobre alúmina, y una etapa subsecuente en la que con el polvo obtenido se prepara una suspensión coloidal y en ella se sumerge el monolito para hacer el recubrimiento. En su trabajo hacen después la impregnación de la fase activa, como una modificación a los procesos típicos de preparación. Las estructuras catalíticas fueron caracterizadas mediante análisis MEB/EDS, Raman y XPS. La morfología de las paredes de los canales internos y la sección transversal se observó mediante análisis MEB equipado con EDS. El anclaje de las películas de catalizador sobre el monolito se probó sumergiendo estos a un baño ultrasónico y determinando la pérdida de peso.

Los resultados de los análisis mencionados y de las pruebas catalíticas ofrecen evidencias de que la estrategia de preparación de las estructuras catalíticas influye en su desempeño puesto que se obtienen características de adherencia, uniformidad y accesibilidad distintas dependiendo de la estrategia. Los autores concluyen que preparar la estructura catalítica mediante la segunda estrategia no es la mejor opción, ya que la fase activa es cubierta por la alúmina

quedando fuera del alcance de los reactivos lo que se traduce en un efecto negativo sobre el desempeño. Mientras que con la primera estrategia logran una distribución más adecuada de la fase activa y consigo una mayor conversión y selectividad.[45]

A manera de resumen, en la siguiente tabla se enlistan los estudios descritos anteriormente.

Tabla 1. Resumen de antecedentes.

Artículo	Catalizador	Condiciones	Resumen
García <i>et al.</i> (2010b)	Pt/Al ₂ O ₃	500-700°C 18.05 h ⁻¹	Estudiaron las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de dos tipos de catalizador de Pt en el reformado seco de metano.
Yang <i>et al.</i> (2006)	Pt/MgO	800°C	Estudiaron las condiciones de operación para reformado seco de metano con catalizadores de Pt.
García <i>et al.</i> (2010a)	Pt-Ni/Al ₂ O ₃	400-700°C	Estudiaron el efecto de usar alúmina y de adicionar diferentes cantidades de Pt en catalizadores de Ni.
Yang <i>et al.</i> (2012)	Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ /MgO	700-800°C CH ₄ :CO ₂ :1:1	Compararon la actividad catalítica y estabilidad entre catalizadores de Pt fabricados mediante resina de intercambio iónica y MgO comercial para la reacción de reformado de metano.
Shi y Zang (2012)	Pd/Al ₂ O ₃	500-700°C CH ₄ :CO ₂ :1:1 GHSV:17.06 h ⁻¹	Estudiaron el efecto de K, Ca, Y, Mn y Cu como aditivos en el desempeño de catalizadores Pd/Al ₂ O ₃ en el reformado seco de metano

Hernán <i>et al.</i> (2007)	Pt-Fe/Al ₂ O ₃	50-300°C 50 mg 100 cm ³ /min	Compararon comportamiento de catalizadores de Pt-Fe preparados bajo diferentes métodos y con distintas cargas de Fe. Oxidación de CO con H ₂
Ballarini <i>et al.</i> (2005)	Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Na-Al ₂ O ₃ Pt/K-Al ₂ O ₃ Pt/ZrO ₂	500-800°C CH ₄ /CO ₂ :1 8.86 h.1	Evaluaron el comportamiento de catalizadores basados en Pt y dopados con metales alcalinos como Na, K en un proceso de reformado seco de metano.
Frontera <i>et al.</i> (2012)	Ni/Zeolita	700°C, 100ml/min, 0.2 g, 10 h.	Estudiaron el comportamiento de catalizadores de níquel soportados en zeolita en el reformado seco de metano.
Araki <i>et al.</i> (2010a)	Ni/Al ₂ O ₃ monolito	750°C 11 L/min 250 h	Estudiaron la durabilidad de catalizadores de Ni soportados sobre monolitos en el reformado auto térmico de biogás.
Araki <i>et al.</i> (2010b)	Ni/Al ₂ O ₃ monolito	650°C, 0.91-3.01 L/min CH ₄ :CO ₂ :3:2	Se estudiaron variables como las concentraciones de flujo y la temperatura de entrada en el reformado auto térmico de biogás real usando catalizadores soportados sobre monolitos
Balzarotti <i>et al.</i> (2016)	Ni-CeO ₂ monolito	800 °C, 196.00 h ⁻¹	Estudiaron el rendimiento de catalizadores de Ni sobre monolitos de cordierita en reacciones de reformado de biogás.
Brussino <i>et al.</i> (2016a)	Ni/Al ₂ O ₃ Monolito	350-500°C, 6% C ₂ H ₆ , 6% O ₂ , 0.48 g/cm ³	Estudiaron la influencia de la estrategia de preparación de las estructuras catalíticas sobre el desempeño en reacciones de deshidrogenación de etano.
Lau <i>et al.</i> (2010)	Pt-Rh/Al ₂ O ₃ Monolito	400-900°C, GHSV:165-275 h ⁻¹	Investigaron los perfiles de reacción y la eficiencia del proceso de reformado de biogás haciendo uso de un catalizador de Pt-Rh depositado sobre monolitos de cordierita.

La revisión bibliográfica anterior es el sustento conceptual del trabajo que se realizó, con base en la información recopilada se ha optado por el uso de catalizadores bimetálicos con una mezcla de metales nobles y metales de transición (Pd-Fe y Pt-Fe) soportados sobre dos materiales apropiados para este tipo de aplicaciones catalíticas. Por un lado la alúmina que es el soporte de uso común y por otro una zeolita del tipo faujasita, de alto potencial catalítico y que se definió como el material a evaluar. Adicionalmente, debido a las características demostradas en las investigaciones mencionadas, se ha incluido el uso de estructuras cerámicas para depositar los catalizadores bimetálicos preparados.

CAPITULO 3

APORTACIÓN CIENTÍFICA

El presente trabajo se enmarca en la línea de investigación referente a los procesos de reformado de biogás, la cual ha sido ampliamente estudiada desde varios años atrás y se sigue estudiando el día de hoy. La vigencia que mantiene este tipo de tecnologías hace que se estén formulando continuamente nuevas investigaciones sobre el tema. Este trabajo busca hacer parte de esa tendencia aportando en la generación de conocimientos sobre estructuras catalíticas alternativas como las que se pretende evaluar.

Cabe destacar además, la contribución que hace este trabajo al desarrollo de tecnologías que se enfocan hacia el aprovechamiento de fuentes energéticas alternativas como el biogás, las cuales están ligadas también a la reducción de los gases de efecto invernadero y por consiguiente, a la generación de energía un tanto más limpia.

CAPITULO 4

HIPÓTESIS

Los nanocatalizadores bimetálicos de aleación Pt-Fe y Pd-Fe soportados tanto en alúmina como en zeolitas y depositados sobre estructuras cerámicas (monolito de cordierita), presentan actividad catalítica y estabilidad en la reacción de reformación de biogás sintético con una obtención selectiva de hidrógeno.

CAPITULO 5

OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Sintetizar catalizadores bimetalicos de aleación Pt-Fe y Pd-Fe soportados tanto en alúmina como en zeolitas y depositados sobre estructuras cerámicas (monolito de cordierita), y evaluar su actividad catalítica y estabilidad en la reacción de reformado de biogás sintético.

5.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar estructuras catalíticas compuestas de nanopartículas bimetalicas de aleación Pt-Fe y Pd-Fe soportados en alúmina comercial (Al_2O_3) sobre una estructura cerámica (monolito de cordierita).
2. Sintetizar estructuras catalíticas compuestas de nanopartículas bimetalicas de la aleación Pt-Fe y Pd-Fe soportados en nanozeolitas sobre una estructura cerámica (monolito de cordierita).
3. Caracterizar las estructuras obtenidas mediante diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico gravimétrico/diferencial (TGA/DTA), fisisorción

de nitrógeno, Microscopia electrónica de barrido (MEB) acoplada con análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS) y temperatura programada de reducción (TPR).

4. Reducir los catalizadores sintetizados a las condiciones indicadas por los resultados del análisis TPR.

5. Efectuar pruebas operando un sistema catalítico con una mezcla de biogás sintético (flujo de alimentación de 100 mL/min), similar a la generada en un relleno sanitario (50% CH₄, 40% CO₂, 10% N₂).

6. Realizar pruebas de actividad catalítica en un intervalo de temperaturas desde 400 hasta 900°C con la mezcla del biogás usando las estructuras catalíticas preparadas.

7. Determinar la actividad catalítica de los catalizadores, la conversión con respecto a la temperatura y selectividad hacia el hidrógeno.

8. Determinar la estabilidad de los catalizadores en un periodo de prueba de 8 horas.

CAPITULO 6

METODOLOGÍA DE TRABAJO

6.1 Preparación de los catalizadores monolíticos

El procedimiento de preparación efectuado consta de dos etapas principales, inicialmente se realiza la preparación de la solución precursora para cada catalizador seguida de la deposición sobre la estructura cerámica. A continuación se precisa cada paso.

6.1.1 Preparación de soluciones precursoras

Esta etapa comprende la preparación de las soluciones con las que se realizó la deposición sobre los monolitos. Para cada uno de ellos se preparó 30 ml de una suspensión acuosa compuesta por el material de soporte, ya sea alúmina comercial o zeolita según sea el caso, y sales de platino, hierro o paladio dependiendo del metal a ser usado como fase activa. En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, se utilizaron partículas de alúmina comercial marca SASOL catalox SBA-200 fase y con un tamaño de partícula de 45µm, un volumen de poro de 0.35-0.50 mL/g y un radio de poros de 4-10 nm, según información técnica del proveedor. A la solución acuosa preparada con

este material, se le agregaron las cantidades de sal de platino, paladio o hierro correspondiente para obtener una composición teórica de 0.5% en peso de cada metal, dichas cantidades se detallan en la Tabla 2. Las sales utilizadas fueron $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 37.5% Pt), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich 98% Fe) y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich 37.0% Pd). La solución preparada se mantuvo a temperatura ambiente, en agitación durante 24 h y al término de este periodo se continuó con la deposición sobre el monolito.

Tabla 2. Cantidades en masa utilizadas en la preparación de 30 ml de solución precursora.

Catalizador	Metal/soporte	Porcentaje peso (%)	Masa de precursores (g)	Masa de sal precursora (g)
Pt-Fe/Al_2O_3 0.5%-0.5%	Pt	0.5	0.005	0.0133
	Fe	0.5	0.005	0.0362
	Al_2O_3	99.0	0.99	-----
Pd-Fe/Al_2O_3 0.5%-0.5%	Pd	0.5	0.005	0.0117
	Fe	0.5	0.005	0.0362
	Al_2O_3	99.0	0.99	-----
Pt-Fe/Fau 0.5%-0.5%	Pt	0.5	0.005	0.0133
	Fe	0.5	0.005	0.0362
	Faujasita	99.0	0.99	-----
Pd-Fe/Fau 0.5%-0.5%	Pd	0.5	0.005	0.0117
	Fe	0.5	0.005	0.0362
	Faujasita	99.0	0.99	-----

Para los catalizadores soportados en zeolitas se realizó un procedimiento similar, con la particularidad de que el material de soporte no fue de origen comercial sino que se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

6.1.2 Síntesis de zeolita del tipo faujasita

La metodología de síntesis efectuada se basa en la reportada por Larlus *et al.* (2006) [49], mediante la cual se obtienen, según los autores, nanopartículas de zeolita con tamaños de 40-200 nm. Dicha metodología consistió en los siguientes pasos.

Se inició con la preparación de la solución precursora mezclando hidróxido de tetraetilamonio (Sigma-Aldrich), isopropóxido de aluminio (Sigma--Aldrich 98%), sílice coloidal (LUDOX HS-40), hidróxido de sodio (SigmaAldrich 98%) y agua destilada bajo agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. Esta solución se reservó en recipientes de polipropileno y se sometió a un tratamiento hidrotermal en una estufa a 100°C durante 48 h. Una vez concluido este tiempo, las partículas coloidales formadas se separaron del solvente por centrifugación a 12000 rpm durante 7 min. El sólido remanente se pasó a una etapa de secado a 100° C durante 24 h para remover el exceso de solución precursora. Se continuó con la etapa de calcinación, en la cual el

sólido se sometió a rampas de calentamiento hasta 550°C y se dejó a esa temperatura durante 3 h para concluir de esa forma con la síntesis del soporte.

6.1.3 Deposición sobre la estructura cerámica

A manera de resumen, se presenta en la Figura 2 un diagrama de flujo del procedimiento de deposición empleado. En él se distingue la preparación del monolito como etapa inicial, el ciclo principal compuesto por las etapas de inmersión, aireado y secado, y también la etapa de calcinación que se hizo cada cuatro ciclos. El procedimiento mencionado se detallará más adelante en esta sección.

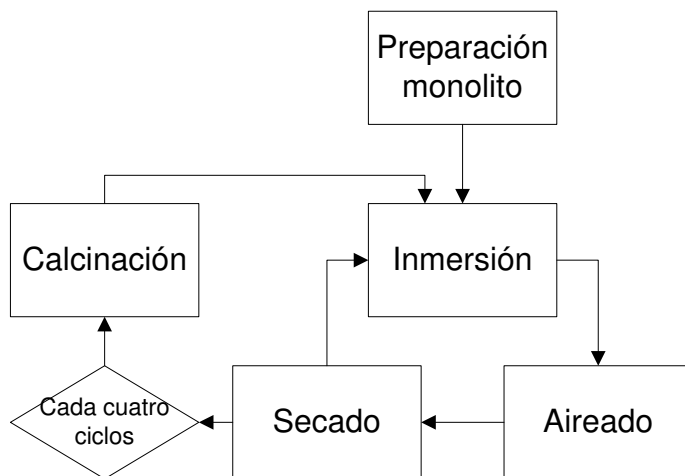


Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento de deposición aplicado.

Los monolitos de cordierita utilizados para la experimentación fueron del tipo CELCOR 200/10.5, los cuales tienen entre sus características, una

densidad de celda de 31 celdas por cm^2 , un espesor promedio de pared de 267 μm y un ancho promedio de celda de 1796 μm . Estos monolitos fueron cortados en piezas de 1 cm^2 de sección frontal y 2 cm de longitud. Una vez cortadas las piezas, el procedimiento de limpieza consistió en un baño de ultrasonido con agua durante 30 min seguido de otro con acetona de igual duración. Finalmente, los monolitos fueron secados toda la noche en una estufa a 130°C.

El procedimiento para la deposición de la capa catalítica inició después de la preparación de la solución precursora descrita anteriormente, La metodología de esta etapa consistió en varios ciclos de inmersión-aireado-secado.

En la parte de inmersión, se sumergió el monolito, con la ayuda de pinzas, durante un minuto en la solución precursora, la cual se mantuvo en agitación. Seguido a esto, se sometió el monolito durante un minuto a un flujo de aire proporcionado por una pistola de soplado, con el propósito de evitar el taponamiento de los canales del monolito. A continuación, se llevó a cabo el secado de la estructura cerámica en una mufla a 200°C durante 30 minutos. Finalizado este periodo, se procedió a realizar una nueva inmersión del monolito y se continuó con el ciclo descrito.

Una vez que se complementaron cuatro ciclos, se procedió a calcinar los monolitos recubiertos en atmósfera de aire. Esto se realizó en rampas de 100°C

y una velocidad de calentamiento de 5°C/min, hasta una temperatura de 950°C en el caso de los monolitos preparados con alúmina y 550°C para los de zeolitas.

Después de la calcinación se realizó nuevamente el proceso de deposición hasta que la ganancia en peso del monolito permaneció estable. El peso de la estructura se registró al concluir cada calcinación con el propósito de evidenciar la evolución en el peso de la estructura. Con esto concluyó la etapa de síntesis y las estructuras se dispusieron en un contenedor aislado antes de ser utilizadas en las pruebas catalíticas.

6.2 Caracterización de los catalizadores

Esta etapa comprende la realización de varias técnicas analíticas con el propósito de obtener la información necesaria respecto a las características de los catalizadores y de esa manera relacionar estos datos con los resultados de las pruebas catalíticas posteriores. Las características de los equipos y condiciones de operación se describen a continuación.

6.2.1 Fisorción de nitrógeno

Este análisis permitió determinar propiedades texturales de los catalizadores tales como el área superficial mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), y diámetro de poro promedio por el método de BJH (Barret-

Joyner-Halenda). El análisis se efectuó sobre muestras de los monolitos pulverizados Pd-Fe/Al₂O₃ y Pd-Fe/Fau haciendo uso de un equipo BEL SORP MINI II marca BEL JAPAN INC. Las condiciones del análisis fueron, tratamiento previo de desgasificación a 300°C por 1 h, se utilizó nitrógeno como gas adsorbato y nitrógeno líquido como medio a -196°C y se graficaron puntos en el intervalo de presión relativa (p/p_0) de 0.05-0.99 para la adsorción y 0.99-0.03 para la desorción.

6.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se efectuó este análisis con el propósito de obtener información morfológica de las estructuras cerámicas después de la deposición del recubrimiento catalítico. Adicionalmente se realizó un microanálisis químico cuantitativo sobre zonas específicas en las paredes de los canales del monolito. El análisis se realizó sobre una pieza de monolito especialmente preparada para tal fin, con unas dimensiones de 0.7 cm de alto por 0.9 cm de ancho y 0.6 cm de largo. Se usó un microscopio JEOL modelo JSM-6490LV y las condiciones de operación fueron: alto vacío, voltaje de 20kV en modalidad de electrones secundarios y microanálisis químico de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés).

6.2.3 Análisis térmicos

Se determinó la naturaleza de los procesos térmicos mediante las técnicas de termogravimetría y térmica diferencial (TGA/DTA por sus siglas en inglés). Dichos análisis se efectuaron a muestras en polvo de los catalizadores Pt-Fe/Al₂O₃, Pd-Fe/Al₂O₃, Pt-Fe/Fau, Pd-Fe/Fau y adicionalmente a muestras de la zeolita sintetizada (faujasita). Para ello se utilizó un equipo de análisis térmico diferencial marca TA Instruments modelo Q500, y las condiciones fueron: rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 900°C con una atmósfera de aire extraseco y un flujo de 50 mL/min.

6.2.4 Temperatura programada de reducción (TPR)

Este análisis se realizó con el fin de esclarecer la reducibilidad de los catalizadores, y con ello obtener indicios de posibles interacciones entre los metales, y entre estos y el soporte. El análisis se realizó con 50 mg del catalizador en polvo previamente calcinado a 550°C y 950°C para los preparados con zeolita y alúmina, respectivamente. Las condiciones del análisis fueron: un flujo de 20 mL/min de una mezcla 10%H₂/90%Ar y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C. El equipo utilizado fue un ChemBet TPR/TPO Quantachrome.

6.2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Este análisis se efectuó para establecer la fase cristalina de la zeolita sintetizada y con ello evaluar la idoneidad del proceso de síntesis utilizado y la estabilidad térmica del material. Con este propósito, se sometieron a análisis muestras de zeolita calcinadas a 200, 300, 400, 500 y 1000°C haciendo uso de un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 serie E04-0012 con un voltaje de 35 KV y a una corriente de aceleración de 25 mA, la fuente de radiación es un tubo de rayos X K_{α} de Cu y ángulos de operación de 5 a 90°, tamaño de paso de 0.050° y tiempo de paso de 2 segundos.

6.2.6 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La aplicación de esta técnica se fundamenta en la necesidad de evidenciar la presencia de grupos funcionales y enlaces estructurales presentes en la zeolita sintetizada y en los catalizadores preparados. Para ello se analizaron muestras de zeolita cruda, zeolita calcinada a 550°C y muestras de los catalizadores Pt-Fe/Fau, Pd-Fe/Fau calcinadas previamente a 600°C, haciendo uso de un espectrofotómetro Agilent Cary 630 FTIR, el cual se operó en modo transmitancia en un intervalo espectral de 4000 a 100 cm^{-1} y una resolución de 16 cm^{-1} .

6.3 Pruebas Catalíticas

6.3.1 Biogás de Alimentación

Las pruebas se realizaron usando una mezcla gaseosa con la concentración típica del biogás producido en los rellenos sanitarios (50%v/v CH₄, 40%v/v CO₂, 10%v/v N₂).

6.3.2 Condiciones de operación

Las pruebas se realizaron en un intervalo de temperaturas desde 400°C hasta 900°C con incrementos de 100°C. Esto con base en los requerimientos energéticos que esta reacción endotérmica precisa [42], [43], además de que es el intervalo de trabajo reportado en la mayoría de los trabajos de investigación revisados [10], [12]–[14], [21]–[25], [30], [31], [37]. Siguiendo este último criterio, se propuso también alimentar la mezcla de gases con un flujo de 100 mL/min y efectuar las pruebas de estabilidad durante 8 horas de reacción continua como mínimo.

Teniendo en cuenta el flujo de alimentación de 100mL/min y la carga catalítica promedio, se determinó para cada tipo de monolito el valor de la velocidad espacial másica (WHSV, por sus siglas en ingles) con la que se efectuaron las pruebas catalíticas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación.

Catalizador	Carga catalítica (g)	WHSV ($\text{g}_{\text{gas}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$)
Pt-Fe/Al ₂ O ₃	0.1758	40.52
Pd-Fe/Al ₂ O ₃	0.2307	30.88
Pt-Fe/Fau	0.3667	19.43
Pd-Fe/Fau	0.3580	19.90

Al comparar estos resultados con la literatura (Tabla 4), se puede ver que los valores de WHSV obtenidos son superiores a lo reportado por investigaciones sobre reformado seco de biogás en lecho fijo [14], [15], [50], [51], esto debido a la mayor carga catalítica que se utiliza en un reactor con este tipo de configuración. Así mismo, se distingue que para investigaciones en las que se hace uso de reactores monolíticos [44], [52], [53], se reportan valores de WHSV mayores a los que se utilizó en la presente investigación. Esta diferencia tiene su fundamento en las distintas cargas catalíticas alcanzadas en cada investigación. Como ejemplo se tiene la investigación de Luisetto *et al.* (2017) quienes obtuvieron una carga catalítica promedio de 0.067 g, considerablemente menor a la obtenida en la presente investigación lo que se traduce en un valor de WHSV mayor, recordando que este parámetro se calculó como el flujo másico sobre la masa de catalizador.

Tabla 4. Valores de WHSV reportados.

Catalizador	Tipo de reactor	CH ₄ /CO ₂	WHSV h ⁻¹	Referencia
Pt/Al ₂ O ₃	Lecho fijo	1.0	8.86	Ballarini <i>et al.</i> (2005)
Pt/Al ₂ O ₃	Lecho fijo	1.0	18.05	García <i>et al.</i> (2010b)
Pd/Al ₂ O ₃	Lecho fijo	1.0	17.06	Shi y Zang (2012)
Pt-Fe/Al ₂ O ₃	Lecho fijo	1.25	7.12	Martínez (2015)
Ni/CeO ₂	Monolítico	1.5	196.00	Balzarotti <i>et al.</i> (2016)
Rh/CeO ₂	Monolítico	1.5	173.00	Vita <i>et al.</i> (2017)
Ni/Al ₂ O ₃	Monolítico	1.0	151.72	Luisetto <i>et al.</i> (2017)
Pd-Fe/Al ₂ O ₃	Monolítico	1.25	30.88	Este trabajo
Pt-Fe/Al ₂ O ₃	Monolítico	1.25	40.52	Este trabajo

6.3.3 Sistema catalítico

Se determinó la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los monolitos recubiertos operando un montaje de reacción que comprende las siguientes partes principales y que se esquematiza en la Figura 3.

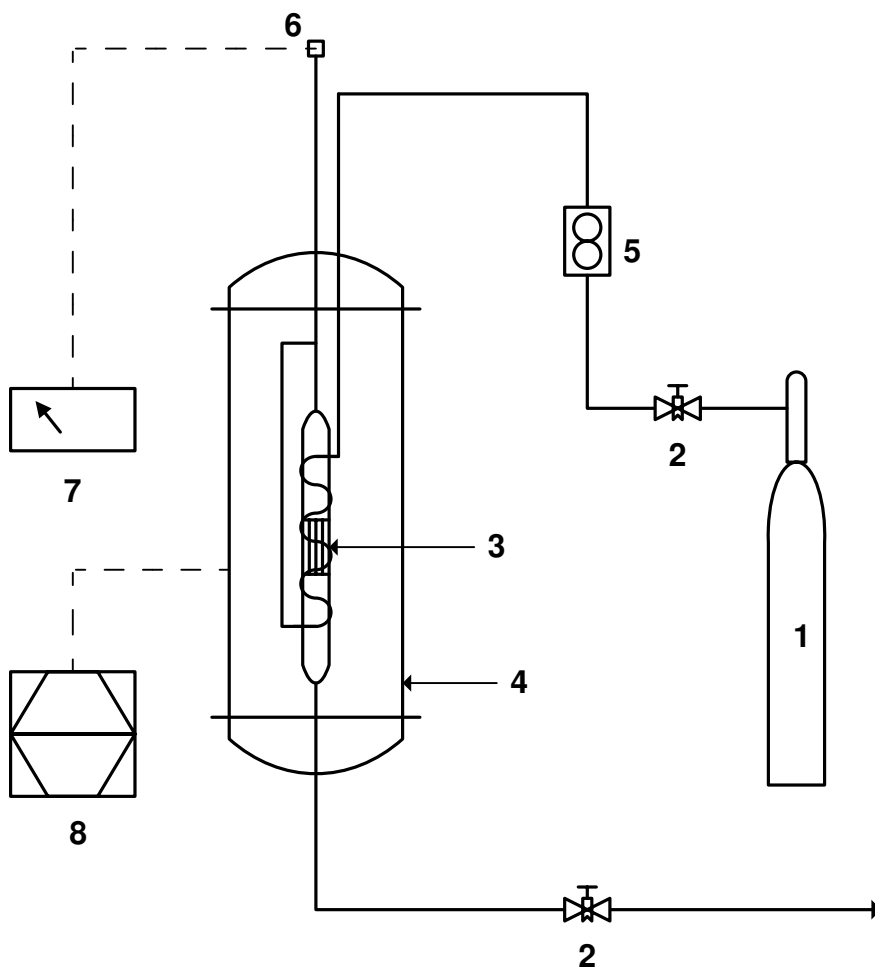


Figura 3. Esquema del montaje de reacción utilizado.

1. Tanque de alimentación con la mezcla preparada de biogás.
2. Sistema de tuberías de acero inoxidable de 1/4" al que se acoplaron dos puertos adaptados con válvulas para la extracción de muestras del gas antes y después del reactor.
3. Reactor cilíndrico de acero inoxidable de 1" en el que se alojan los monolitos con recubrimiento catalítico.
4. Horno eléctrico con un controlador de temperatura. En este horno se alberga el reactor donde ocurre la reacción.
5. Rotámetro para el control del flujo de entrada.
6. Termopar ubicado dentro del reactor cilíndrico para determinar la temperatura a la que se están sometiendo los monolitos.
7. Equipo de cómputo con el que se realiza la adquisición de datos, registro y seguimiento de la temperatura en el reactor cilíndrico.
8. Controlador de temperatura del horno con el que se establece la temperatura de operación.

Adicionalmente se dispuso de un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés), usado con

el propósito de determinar la concentración de las muestras extraídas después de la reacción. Para la elución de la mezcla producto del reformado se utilizó una columna GS-GASPRO (60 m x 0.32 mm) con helio como gas acarreador. Se operó con una presión constante de 15 psig, la inyección a 200°C, relación 1:15 de split, la temperatura del detector TCD se fijó en 250°C, el horno se mantuvo a -80°C por 3 minutos, seguido por una rampa de calentamiento a 25°C/min hasta 150°C, y la inyección se hizo de forma manual, inyectando 500 µL por muestra. Las condiciones anteriores se han propuesto con base en la normativa ASTM D1946 específica para el análisis de gases de reformado por cromatografía [54] y según los catálogos de proveedores de columnas cromatográficas.

6.3.4 Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo operando el sistema de reacción descrito anteriormente. El procedimiento realizado consistió en una etapa inicial de acondicionamiento, en la que se ubicó el monolito con recubrimiento dentro del reactor cilíndrico de acero inoxidable, este último se selló y se acopló al sistema de tubería dentro de la cámara del horno. Una vez concluido esto, se continuó con la etapa de reducción. En dicha etapa, se dió apertura a la válvula de entrada y se hizo pasar H₂ con un flujo de 100 mL/min mientras el reactor se somete a calentamiento. Las temperaturas a las cuales

se lleva el horno para hacer la reducción se determinaron según los resultados del análisis TPR para cada catalizador. Una vez alcanzada la temperatura máxima, se mantuvieron las condiciones de flujo y temperatura durante 1 hora.

Posterior a la etapa de reducción, se cerró la válvula de entrada y se fijó en el horno la temperatura mínima de reacción (400°C). Habiéndose llegado a una condición de estabilidad, se dió apertura a la válvula de entrada y se hizo pasar biogás sintético con un flujo de 100 mL/min. A continuación, se procedió con la toma de muestras, tanto a la entrada como a la salida del reactor, las cuales se fueron inyectando consecutivamente al cromatógrafo de gases. Una vez concluido lo anterior, se fijó en el horno la siguiente temperatura de reacción y se realizó una nueva toma de muestras para inyección.

El procedimiento anterior se repitió para cada una de las temperaturas de estudio. A lo largo de la experimentación, se hizo seguimiento de la temperatura con un termopar ubicado dentro del reactor, el cual está conectado al sistema de cómputo en donde se registra en tiempo real los valores de dicha variable. Esto con el propósito de tener mayor certeza sobre las condiciones en las que se está llevando a cabo la reacción.

6.3.5 Análisis de resultados

A partir de los datos obtenidos en el cromatógrafo, se procedió a hacer un contraste con las curvas de calibración determinadas anteriormente y de esa forma se estimó la concentración de los gases de salida. Posteriormente, se calculó la conversión de los reactivos y la selectividad hacia hidrógeno de los catalizadores en estudio. A continuación, se muestran las expresiones utilizadas para el cálculo de la conversión (Ecuación 4) y selectividad (Ecuación 5), estas se reportan en el trabajo de Xu *et al.*(2010) [55] :

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{ent} - [CH_4]_{sal}}{[CH_4]_{ent}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$S_{H_2} = \frac{[H_2]}{2([CH_4]_{ent} - [CH_4]_{sal})} \quad \text{Ecuación 5}$$

CAPITULO 7

RESULTADOS

7.1 Preparación de los monolitos recubiertos

La metodología de preparación de los monolitos arrojó los resultados mostrados en la Figura 4. En ella se evidencia la ganancia de peso de cada uno de los monolitos a medida que se efectúan 12 ciclos de inmersión, aireado y secado. Dicha ganancia se determinó mediante la relación entre el peso del monolito posterior a la etapa de secado con la que concluye cada ciclo, sobre el peso del monolito inicial.

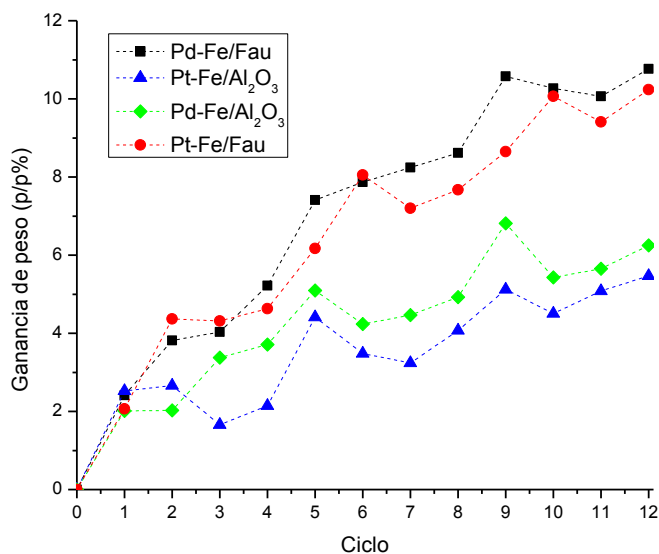


Figura 4. Incorporación de la fase activa como función del número de ciclos.

Durante el proceso de deposición, las partículas de catalizador ancladas al monolito pueden ser disueltas de vuelta en la suspensión precursora al momento de realizar una nueva inmersión, lo que provoca caídas en la ganancia de peso que se pueden ver en la figura para algunos ciclos. Por esta razón, fue necesario aplicar etapas intermedias de calcinación cada cuatro ciclos con el propósito de ayudar a fijar las capas de catalizador depositadas.

Se puede ver en la figura que para el caso de los catalizadores preparados con alúmina se logró una ganancia cercana al 5.5% después de 15 ciclos, lo que representa una carga catalítica promedio de 0.20 g. Por su parte, los catalizadores preparados con zeolita alcanzaron una ganancia aproximada de 10.3% en la misma cantidad de ciclos, lo que representaría una carga catalítica de 0.36 g. Las diferencias en la carga catalítica alcanzada pueden tener su explicación en el tamaño de partícula de cada tipo de soporte y en la manera en como estas saturan los macroporos del monolito. Según lo expuesto por Brussino *et al.* (2016)[45], en cuya investigación hacen la deposición de materiales con diferente tamaño de partícula sobre monolitos; cuando se utilizan partículas con un mayor tamaño de partícula, los macroporos del monolito se sellan por completo lo que genera una rápida saturación del material. En cambio un menor tamaño de partícula permite que la solución precursora empape de mejor forma los poros antes de saturarse. En

concordancia con lo anterior, la ganancia de peso fue mayor para los monolitos preparados con zeolita, material de soporte que fue sintetizado siguiendo la metodología descrita por Larlus *et al.* [49], con la que obtienen un tamaño de partícula de 40-200nm. El cual es menor en comparación al tamaño de partícula promedio de la alúmina utilizada, que según la información técnica del proveedor es de 45µm (SASOL Catalox SBa-200).

Lo descrito anteriormente se muestra de manera resumida en la Tabla 5. En ella se pueden ver las diferencias de la ganancia en peso final y la relación con el tamaño de partícula del catalizador utilizado.

Tabla 5. Resumen del proceso de preparación.

Monolito	Tamaño de partícula del soporte	Ganancia en peso final (%)
Pt-Fe/Al₂O₃	45 µm	5.5
Pd-Fe/Al₂O₃		6.2
Pt-Fe/Fau	40-200 nm [49]	10.2
Pd-Fe/Fau		10.8

Adicionalmente, como evidencia del proceso de preparación se muestra la Figura 5. En ella se observan el cambio de coloración que experimentan los monolitos después de ser recubiertos con el catalizador, y las diferencias que presentan en su tonalidad dependiendo del metal que ha sido depositado.

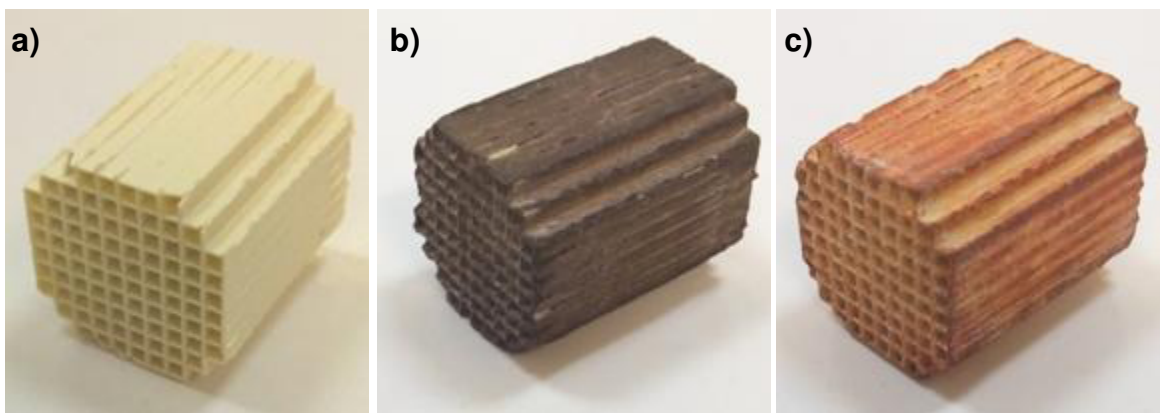


Figura 5. Monolito antes del proceso de deposición(a), monolito con recubrimiento Pd-Fe/ Al_2O_3 (b), monolito con recubrimiento Pt-Fe/ Al_2O_3 (c).

7.2 Caracterización de estructuras catalíticas

7.2.1 Análisis térmicos TGA/DTA

La primera parte de la etapa de caracterización se enfocó en el estudio del soporte sintetizado, en este caso, la zeolita del tipo faujasita (FAU). Los resultados del análisis térmico practicado para la zeolita se muestran en la Figura 6.

En el análisis DTA (línea azul), se evidencía un intenso evento exotérmico a 340°C , seguido de uno de menor intensidad a 370°C y otro más amplio a 480°C . Estos eventos coinciden con las zonas de pérdida de peso obtenidas mediante el análisis TGA (línea negra). La primera de ellas de 30°C a 200°C con un 15% de pérdida de peso se asocia a la liberación del agua fisisorbida en el material [49], [56], [57]. La segunda zona de 200°C a 400°C con un 7.8% de pérdida de peso se atribuye tanto a la liberación del agua absorbida

químicamente como a la descomposición oxidativa del catión tetrametilamonio (TMA^+) usado como agente director de estructura en el proceso de síntesis. Esto último se evidencia en el evento exotérmico a 340°C , según se ha reportado en investigaciones anteriores [49], [56], [57]. La tercera zona de 400 a 800°C con un 4.9% de pérdida de peso, alberga otro evento relacionado con la descomposición oxidativa del mismo catión (TMA^+) que se visualiza en 480°C [49], [56], [57].

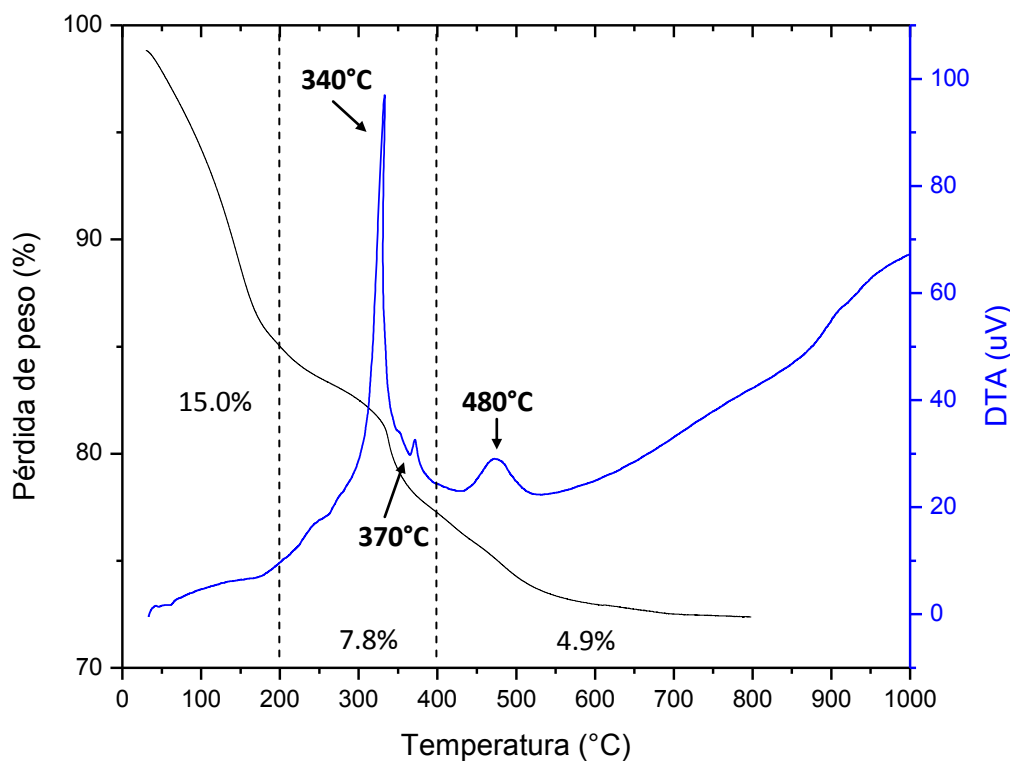


Figura 6. Termograma TGA-DTA para la zeolita sintetizada.

La descomposición en pasos que se evidencian en la Figura 6, tiene su fundamento en que los iones TMA^+ que están siendo descompuestos se

albergan en diferentes ambientes locales dentro la estructura de la zeolita. Es así como, en la literatura los eventos a 340°C y 480°C, son asignados a la descomposición de los iones presentes en la supercaja y en la caja sodalita respectivamente [56], [57]. Los ambientes mencionados pueden identificarse en el arreglo cristalino de la zeolita faujasita y LTA que se presentan en la Figura 7.

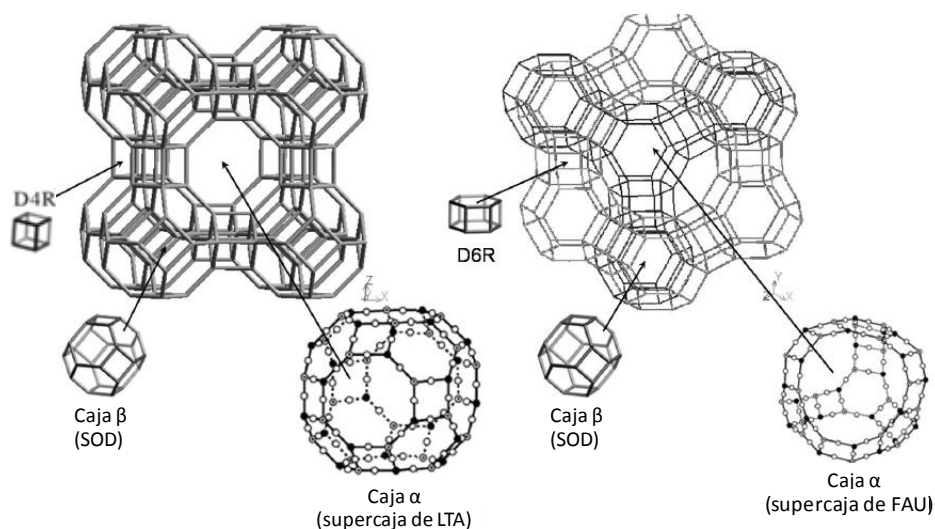


Figura 7. Estructura de las zeolitas FAU y LTA [58], [59]. Tomado y modificado de Duan *et al.* (2007) y Nakano *et al.* (2010)

El evento menor que aparece hacia 370°C puede asociarse a la descomposición del mismo catión, pero proveniente de un ambiente local perteneciente a la fase cristalina LTA. Para la cual, se ha reportado eventos exotérmicos similares a los de la faujasita, pero a temperaturas levemente desplazadas [57], [60].

Las diferencias en cuanto a forma y temperatura de aparición que presentan los eventos discutidos, se pueden explicar con base en los parámetros estructurales característicos de cada uno de los ambientes locales en donde se está llevando a cabo la descomposición. En especial los parámetros de diámetro efectivo y volumen de la cavidad, los cuales se reportan en la tabla Tabla 6 extraída del trabajo de Fan *et al.* [57].

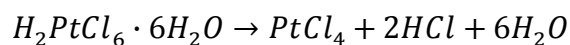
Tabla 6. Parámetros estructurales

Estructura	Diámetro efectivo(nm)	Volumen(nm³)
Sodalita	0.70	0.16
Supercaja LTA	1.34	0.76
Supercaja FAU	1.38	0.85

Como puede verse en la tabla anterior, aspectos como el diámetro efectivo y volumen cambian según la estructura, y por consiguiente la cantidad de iones TMA⁺ que pueden albergar (tamaño molecular de 0.69 nm [61]). Teniendo en cuenta esto, la destacada intensidad del primer evento (340°C) tendría su fundamento en que hay una mayor disponibilidad de los iones en la supercaja de la fase FAU y por consiguiente la descomposición es más rápida. Mientras que en el tercer evento (480°C), la limitación en el tamaño de la estructura sodalita hace que los iones albergados estén menos disponibles. Esto hace que se requieran temperaturas mayores y el evento de

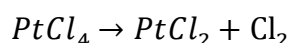
descomposición luzca más ancho. Las restricciones debido al tamaño de la estructura podrían explicar también que el evento relacionado con la fase LTA (370°C) este desplazado a temperaturas mayores al de la fase FAU. Se puede ver en la Tabla 6 que la supercaja de la fase LTA tiene un menor diámetro efectivo y volumen que la del tipo FAU.

Se practicaron los mismos análisis térmicos a muestras de los cuatro tipos de monolitos preparados. En los termogramas que se muestran en la figura 8a, se puede distinguir que los catalizadores con fase activa Pt-Fe comparten tres zonas de pérdida de peso. La primera zona (30-100°C) según se reporta en investigaciones, está caracterizada por la presencia de eventos endotérmicos asignados principalmente a la pérdida de agua fisisorbida. Por su parte, en la zona de 100-250°C se ha reportado la presencia de eventos endotérmicos esta vez relacionados con la descomposición de las sales precursoras. Para el caso de la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ utilizada como precursor de Fe, K.Wieczorek y A. Kozak (1998) establecen que en este intervalo de temperatura se produce la descomposición térmica de los iones nitrato que dan lugar a la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [62]. De forma análoga, en cuanto a la sal $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada como precursor de platino, Radivojevic *et al.* (2006) reporta que la descomposición de dicha sal se da en tres etapas y que están relacionadas con las siguientes reacciones [63]:



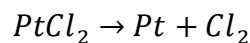
25-280°C

Ecuación 6



280-350°C

Ecuación 7



350-550°C

Ecuación 8

La reacción 6 puede asociarse a la segunda zona de pérdida de peso evidenciada en el termograma de la Figura 8a , mientras que las reacciones 7 y 8 pueden asignarse a la pérdida de peso reflejada en la tercera zona (250-650°).

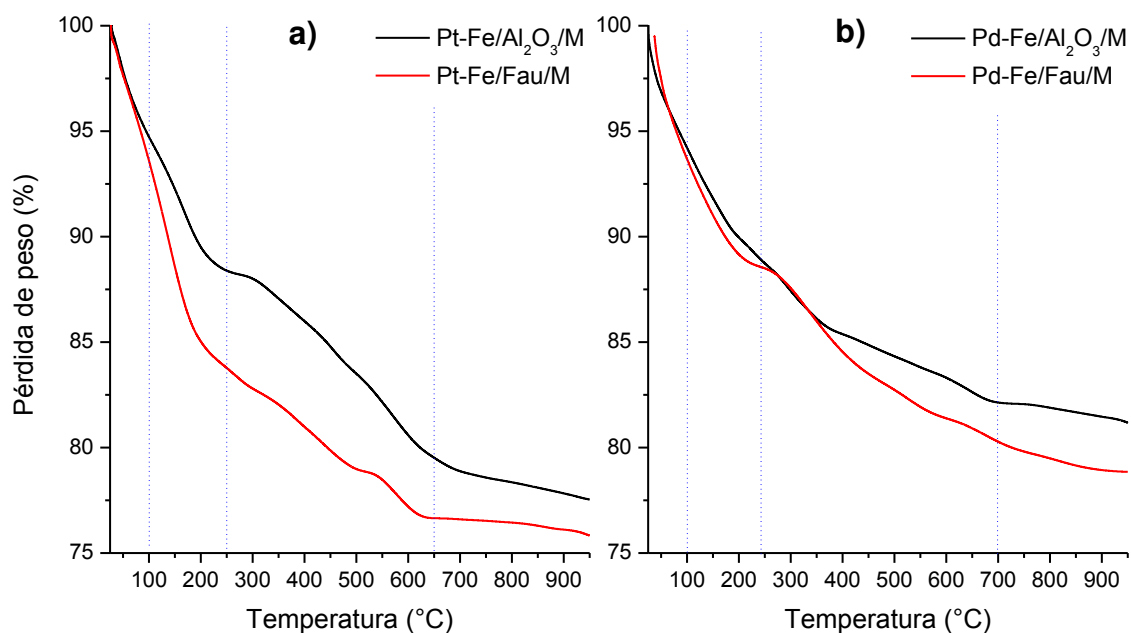


Figura 8. Termogramas de los monolitos preparados según su fase activa. a) Pt-Fe b) Pd-Fe.

Para el caso de los monolitos con fase activa Pd-Fe, se puede distinguir en la Figura 8b la presencia de tres zonas de pérdida de peso. Una inicial de 30-100°C relacionada con la pérdida de humedad, seguida por una segunda

zona de 100-250°C en cuyo intervalo de temperatura se han reportado tanto la descomposición de los iones nitrato del precursor de Fe, como la descomposición de la sal $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para formar PdO que según establece Yuvaraj *et al.* (2003) ocurre a una temperatura $177 \pm 30^\circ\text{C}$ [64].

A mayores temperaturas, la estructura cristalina de la zeolita puede sufrir transformaciones de fase, rompimiento de enlaces Si-O, Al-O e incluso colapso en la estructura cristalina [65], lo que puede verse reflejado en la tercera zona de pérdida de peso. Se puede distinguir como el porcentaje de pérdida de peso fue mayor en comparación a los catalizadores soportados en alúmina, esto puede explicarse en el hecho del mayor grado de hidratación que puede llegar a alcanzar la zeolita en comparación a la alúmina.

7.2.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

Los espectros de vibración de las zeolitas son normalmente complicados, adicional a la señal correspondiente a la estructura cristalina, los espectros están influenciados por aspectos como el balance de carga de los cationes, el grado de hidratación y la relación Si/Al [66].

En el espectro de FT-IR de la zeolita sintetizada (Fau cruda) mostrado en la Figura 9, se distingue la región espectral de $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ asignada usualmente a los grupos hidroxilos estructurales. En este caso, debido al agua

adsorbida en la zeolita y en específico a los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos OH, esta región luce ancha y sin bandas apreciables [67]–[69]. De igual forma, como resultado de la hidratación de la zeolita se identifica una banda a $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración del tipo flexión del protón en la molécula del agua [66]–[69].

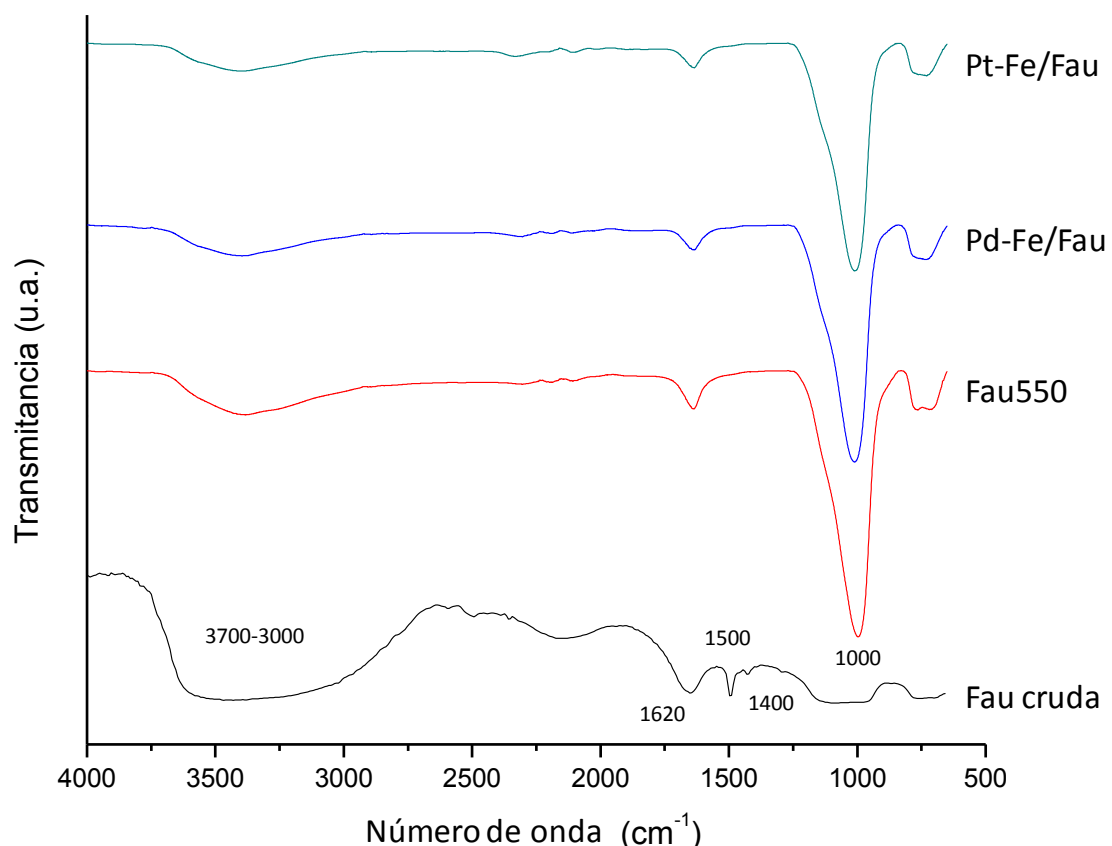


Figura 9. Espectros FTIR de los catalizadores soportados en zeolita

Por otra parte, se distingue una banda cercana a 1500 cm^{-1} correspondiente a la deformación asimétrica del grupo metilo presente en la molécula del agente director de estructura utilizado en la síntesis de la zeolita.

Esta banda desaparece para la zeolita calcinada a 550°C ya que como se evidenció en los análisis térmicos, la descomposición del catión se daba hasta los 480°C.

Adicionalmente, en la figura se identifica la región espectral comprendida entre 300-1400 cm^{-1} , en la cual se reflejan las vibraciones debidas a la estructura de la zeolita [69]. Cabe mencionar que según se ha reportado, las zeolitas hidratadas no presentan bandas en esta región [69], lo que explica la ausencia de la banda hacia 1000 cm^{-1} para el caso de la zeolita cruda. La mencionada región espectral se detalla en el espectro a bajos números de onda mostrado en la Figura 10.

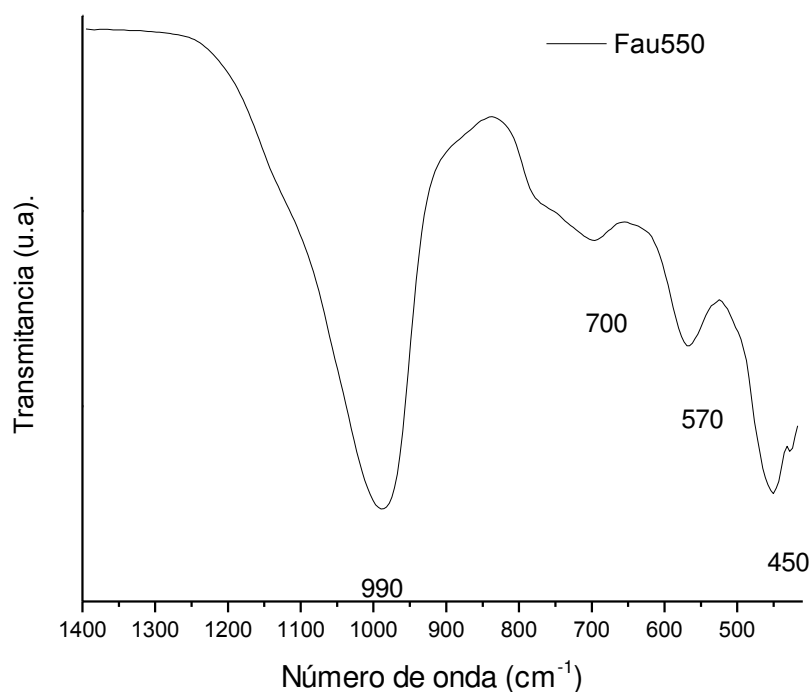


Figura 10. Espectro FTIR a bajos números de onda para la zeolita calcinada.

Se distingue en primer lugar, la banda que se muestran de 950 a 1250 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tipo estiramiento asimétrico de las estructuras tetraédricas de Si y Al. Así mismo, se identifica la banda ubicada de 650-850 cm^{-1} debida a las vibraciones del tipo estiramiento simétrico de los enlaces en los tetraedros de Si y Al [66]–[69].

De igual forma, se identifican la banda de cristalización que aparece en la región de 500-650 cm^{-1} , originada por la vibración de los anillos estructurales dobles D6R en el caso de la FAU o D4R para la LTA [70]. Dichos anillos se identifican en las estructuras cristalinas presentadas anteriormente en la Figura 7. Finalmente, la banda que aparece entre 450-460 cm^{-1} es asignada a la flexión de los enlaces tetraédricos T-O-T (siendo T aluminio o Silicio)[66]–[69].

7.2.3 Difracción de rayos X

Se realizó análisis de difracción de rayos-X a las muestras de zeolita del tipo faujasita una vez concluida la metodología de síntesis y antes de la respectiva etapa de calcinación (FAU cruda). Los resultados se muestran en la Figura 11.

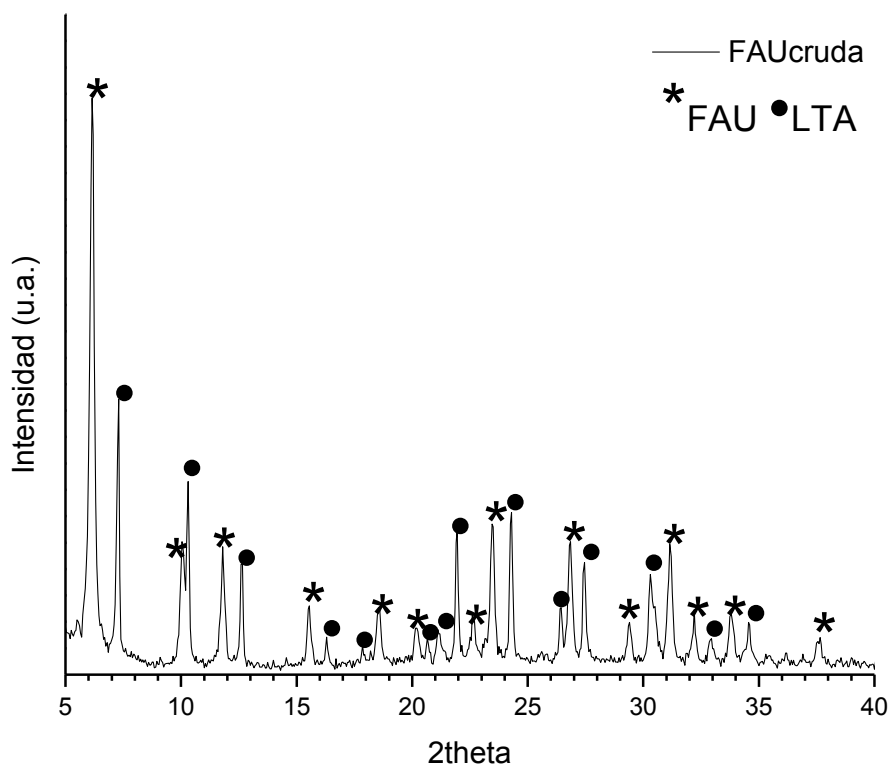


Figura 11. Difractograma de la zeolita sintetizada.

Analizando los difractogramas obtenidos se identificó la coexistencia de dos fases, una correspondiente a la zeolita de estructura tipo Y (FAU) y otra a la zeolita de estructura tipo A (LTA), esto de acuerdo a las fichas JCPDS 00-043-0168 y JCPDS 00-038-0241, respectivamente. La aparición de este tipo de sistemas bifásicos está determinada en mayor o menor medida por parámetros de síntesis como el tiempo de maduración, temperatura de maduración, temperatura de reacción hidrotermal, concentración de precursores, entre otros [57], [60].

Según investigaciones enfocadas en elucidar el rol de los parámetros de síntesis, la concentración de cationes inorgánicos tiene especial influencia en la formación y selección de las fases obtenidas [60]. Esto es debido a que en el proceso de síntesis, los cationes de sodio permiten mantener juntas a las especies de aluminio y silicio con el propósito de que estas se unan y formen la estructura cristalina de la zeolita [71]. De forma más específica, estos cationes son el factor clave que determina cuantas cajas sodalita se unen y de qué manera lo hacen [60]. Corroborando la anterior afirmación, investigaciones reportan que cuando la cantidad de cationes de sodio es baja, los anillos dobles de seis miembros son más propensos a formarse. Esto provoca que las estructuras sodalita tiendan a unirse mediante estos anillos para formar la estructura de la fase FAU en la etapa de cristalización. Mientras que al incrementarse la concentración de cationes, se forman tanto anillos dobles de cuatro miembros como anillos dobles de seis miembros lo que genera la coexistencia de fases FAU y LTA [60], [72], [73].

Por otra parte, comparando los difractogramas a diferentes temperaturas de calcinación (200, 300, 400, 500 y 1000°C), Figura 12, se evidencia que el aumento de temperatura produce un efecto de amorfización sobre la estructura de la zeolita [65]. El resultado anterior representa una limitación importante para

la utilización de este tipo de soporte en reacciones térmicamente exigentes como el reformado seco de biogás.

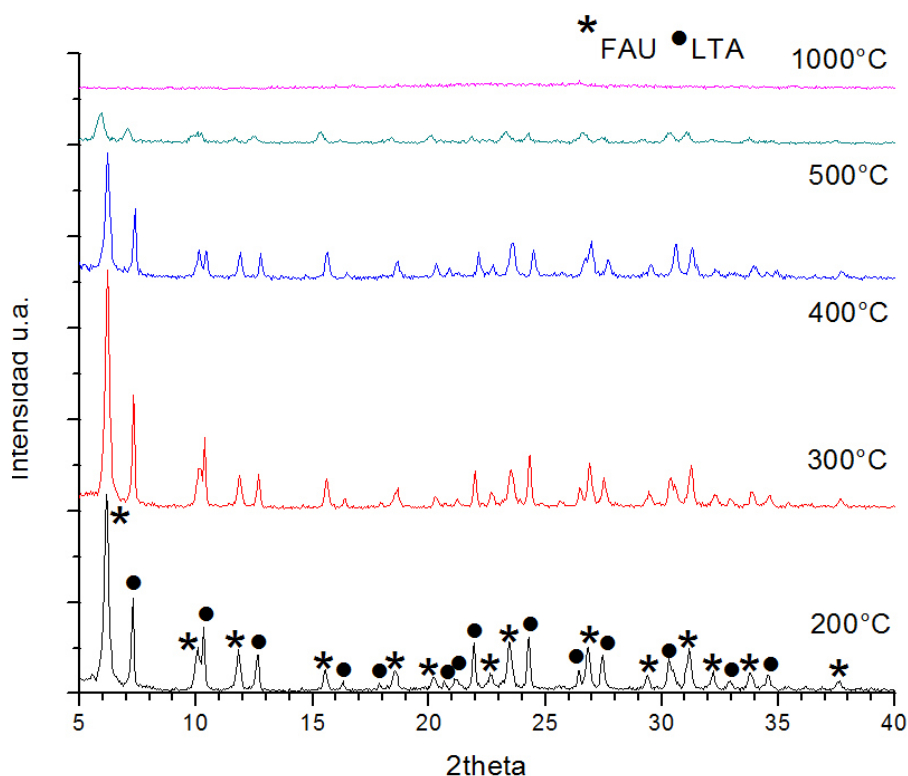


Figura 12. Difractograma de la zeolita a distintas temperaturas de calcinación.

7.2.4 Temperatura programada de reducción

Otro resultado destacable se ilustra en la Figura 13. En ella se presentan los resultados del análisis TPR para los catalizadores bimetálicos Pt-Fe y monometálicos de Pt y Fe sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presenta eventos de reducción, mientras que el perfil de TPR del catalizador monometálico de Pt revela indicios de un evento de reducción menor (220°C) y uno más intenso (440°C), el primero correspondiente, según se ha reportado, a

la reducción hacia Pt elemental de especies PtO_x de débil interacción con la alúmina y el segundo relacionado con la reducción de las especies oxiclорadas (PtO_xCl_y) o hidroxiclорadas $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ de Pt de mayor interacción con el soporte [74]–[77]. Por su parte el catalizador monometálicos de Fe presenta dos eventos principales, que con base en investigaciones revisadas, se asocian a la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 en el caso del primer evento (580°C) y a la reducción de Fe_3O_4 a FeO y Fe para el segundo evento (922°C) [78]–[82]. Para el caso del catalizador bimetálico, se observa eventos similares al que presenta el catalizador monometálico de Pt. Se distingue el mismo evento a 220°C y de igual forma un evento más intenso pero levemente desplazado hacia una mayor temperatura (450°C). Otro aspecto a destacar es que no se identifican eventos de reducción atribuibles a las especies de Fe. Lo anterior según exponen Alonso *et al.* (2012), se da como resultado de las interacciones que pueden generarse entre los metales que componen un catalizador bimetálico. Argumentan los autores que la adición de un segundo metal puede tener un efecto promotor al ayudar a reducir el primero mediante la migración de los átomos de hidrógeno [83]. Como ejemplo de ello está la investigación de A. Sirijaruphan *et al.* (2004), en la cual efectuaron análisis TPR a catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; y constataron que la presencia de Pt disminuyó el número de eventos de reducción relacionados al Fe en los catalizadores bimetálicos, evidenciando la interacción que puede darse entre

estos dos metales [78]. Resultados similares reportan J.Jia *et al.* (1999), quienes estudiaron el comportamiento de reducción para catalizadores Pt-Fe/ Al_2O_3 mediante análisis TPR acoplado a espectroscopia Mossbauer. Sus resultados muestran que la adición de Pt al catalizador Fe/ Al_2O_3 promovió la reducción de las especies de Fe [84].

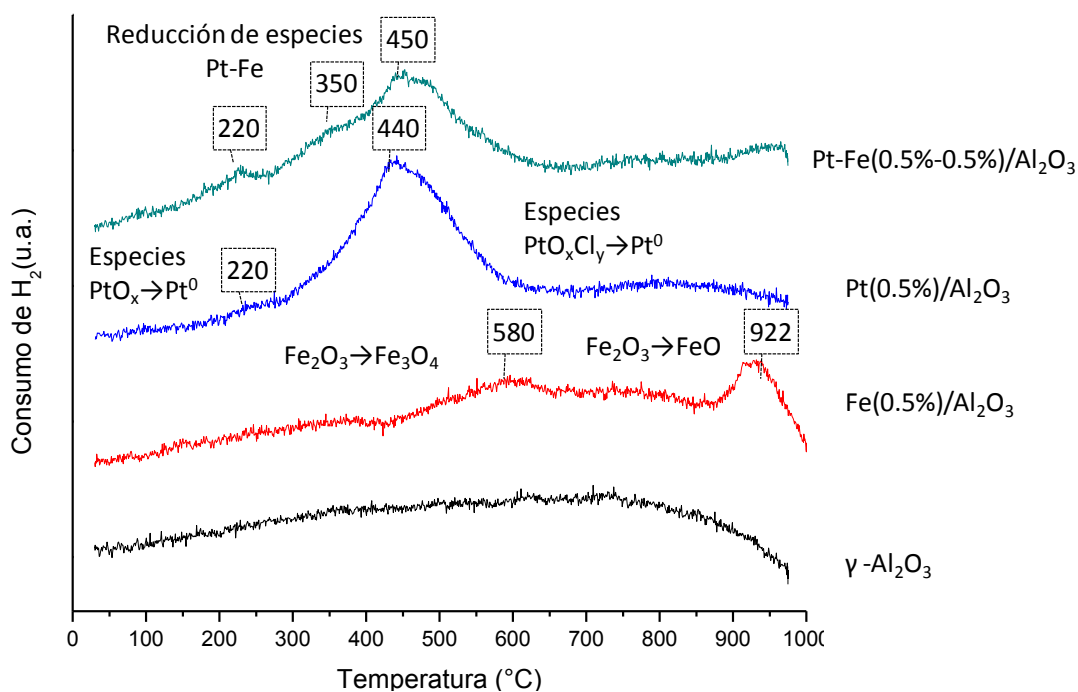


Figura 13. Perfiles TPR de los catalizadores soportados en alúmina.

Otra consecuencia de dicha interacción es la aparición del evento menor a 350°C, el cual puede atribuirse a la reducción de especies Pt-Fe según se reporta en la investigación de Dimas-Rivera *et al.* (2017) [85]. Los indicios de interacción entre los metales anteriormente descritos son de interés puesto que puede implicar efectos de promoción atractivos como efectos geométricos, electrónicos que afectan la selectividad y actividad catalítica [83].

7.2.5 Fisisorción de nitrógeno

Los monolitos recubiertos con catalizadores Pd-Fe/Fau y Pd-Fe/Al₂O₃ fueron pulverizados y sometidos a análisis de fisisorción. Los resultados se muestran en la Figura 15 y Figura 14 respectivamente. En ambas isothermas se evidencia que el volumen absorbido tiene un tenue crecimiento en función de la presión relativa p/p_0 en el intervalo de 0.05 a 0.8 y experimenta un incremento más pronunciado de 0.8 a 1. Se destaca también, que las isothermas no muestran un punto de inflexión en el intervalo superior de p/p_0 como es característico de la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC. Este suceso es un indicativo de la presencia de macroporos [86], según establecen Thommes *et al.*(2015) y pueden asociarse a los monolitos de cordierita

utilizados como sustrato los cuales son un material mayormente macroporoso [87].

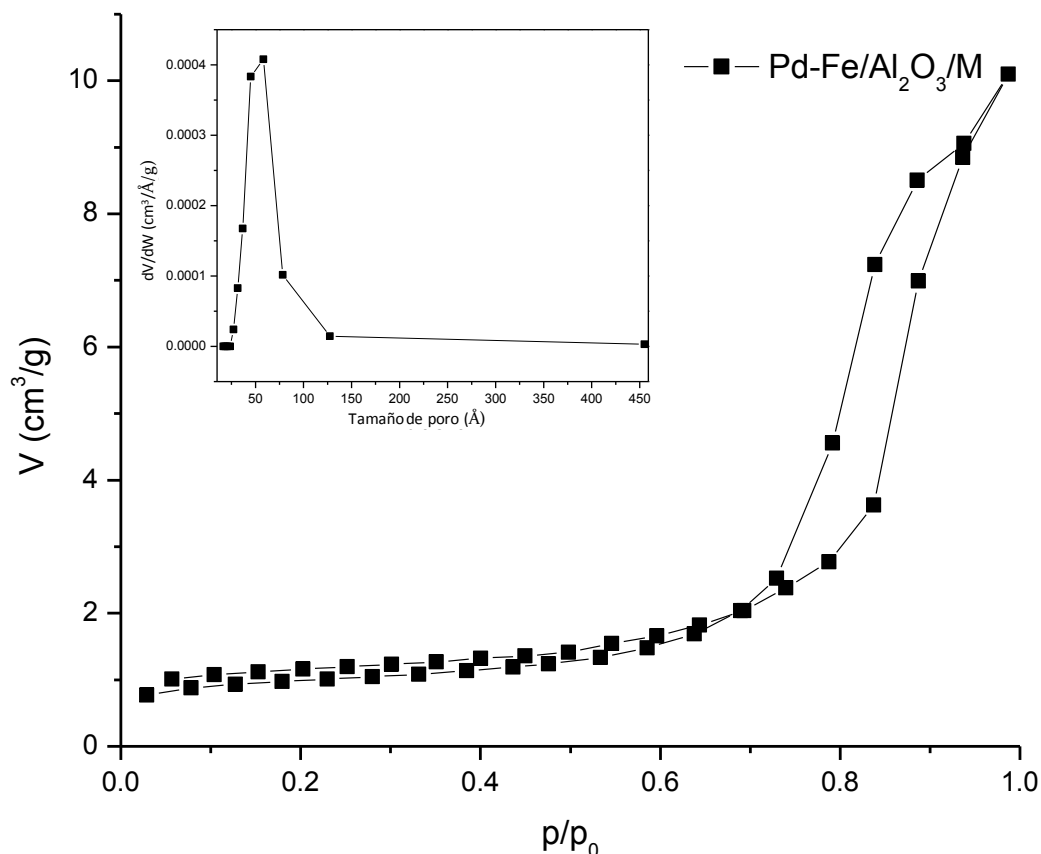


Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para el monolito Pd-Fe/Al₂O₃.

Adicionalmente, se observa en las isothermas de los monolitos la presencia de ciclos de histéresis. En el caso del monolito Pd-Fe/Al₂O₃ puede identificarse un ciclo del tipo H1 comúnmente asociado a la condensación capilar del nitrógeno en los mesoporos. Mientras que en la isoterma del monolito Pd-Fe/Fau se puede identificar características propias de una

histéresis tipo H3, la cual puede ser ocasionada por la presencia de macroporos en la red de poro [86].

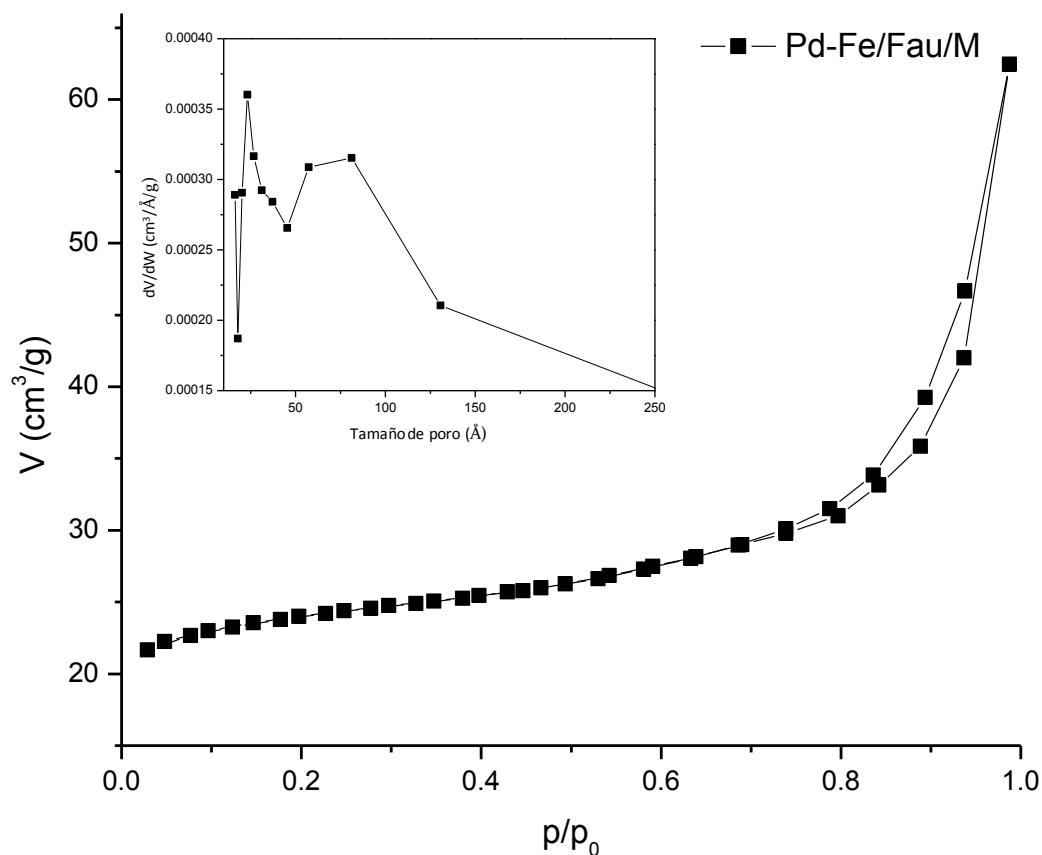


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para el monolito Pd-Fe/Fau

En cuanto a los resultados de la distribución de tamaño de poro determinados mediante método BJH, se determinó la presencia de mesoporos con un máximo volumen de poro de 4.8×10^{-4} cm³/Å/g a 116.6 Å para el monolito Pd-Fe/Al₂O₃, mientras que el monolito Pd-Fe/Fau presentó una

distribución bimodal con máximos volúmenes de poro de $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{\AA}/\text{g}$ a 46.9 \AA y $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{\AA}/\text{g}$ a 162.4 \AA .

Se muestran en la Tabla 7 los datos de área superficial BET y de diámetro de poro promedio por método BJH para los dos monolitos recubiertos analizados. Con fines comparativos, se muestra también información extraída de la literatura para el monolito sin recubrimiento.

Tabla 7. Resultados análisis texturales..

Muestra	Área Superficial BET (m²/g)	Diámetro de poro promedio (\AA)
Monolito	0.21	35[87]
Pd-Fe/Al ₂ O ₃ /M	3.713	116.564
Pd-Fe/Fau/M	74.799	46.924

Analizando los datos de la tabla, se puede ver que hubo un incremento en el área superficial para los monolitos recubiertos en comparación al monolito puro. Este resultado indica que una pequeña cantidad de material catalítico depositado ($\approx 10\%$ p/p) provoca un significativo impacto sobre las propiedades texturales, las cuales son de gran influencia en el desempeño catalítico.

7.2.6 Microscopia electrónica de barrido

Como parte de la caracterización de las estructuras catalíticas, se practicó análisis MEB acoplado a EDS con el propósito de investigar la morfología y composición química del recubrimiento así como también la distribución elemental en el mismo. La Figura 16 muestra una micrografía parcial del monolito en la que se evidencia que con la metodología aplicada se logró recubrir las paredes de la estructura cerámica con una capa importante de sólido. Con base en la escala de la micrografía, se estimó el ancho del canal con recubrimiento y restándole a este valor el ancho de la celda original, se obtuvo un espesor aproximado de $173.3 \pm 14.7 \mu\text{m}$.

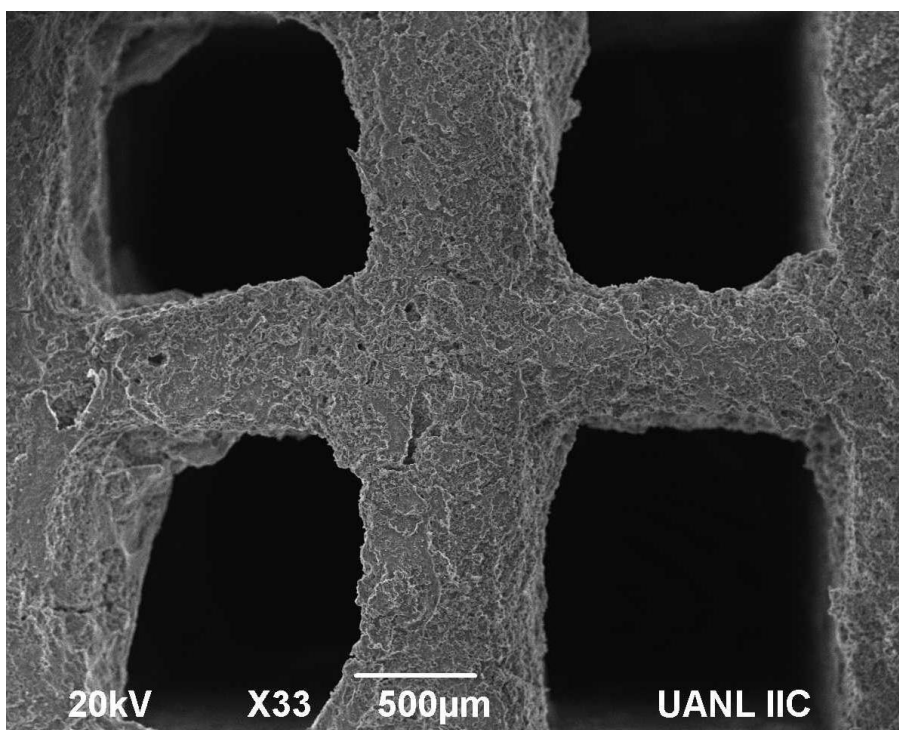


Figura 16. Micrografía MEB del monolito Pd-Fe/Al₂O₃.

Comparando este valor obtenido con la literatura, encontramos que mediante la técnica de suspensión, categoría en la que cabe la metodología aplicada en el presente estudio, se obtienen en promedio espesores de 1-200 μm . Este intervalo es reportado por Meille (2006) [88], quien recopila un número considerable de investigaciones en las que se efectuó deposición sobre estructuras cerámicas. El mismo estudio destaca que siguiendo la técnica de suspensión se obtienen espesores mayores a los que se consiguen por técnicas como las de sol gel, deposición electroquímica, deposición por vapor, entre otras. Cabe mencionar que el espesor obtenido, se ve afectado por aspectos como la porosidad y dimensiones del sustrato, las propiedades de la solución precursora, la velocidad en la que se llenan los canales e incluso la velocidad del aire en la etapa de aireado [89]. Esto hace que los valores reportados varíen considerablemente (1-200 μm).

Al enfocar el estudio sobre uno de los canales, se obtuvo la micrografía representada en la Figura 17. En ella se distingue que la capa catalítica obtenida es irregular, destacando también la presencia de cúmulos o aglomerados en algunas zonas. La morfología irregular obtenida puede originarse debido a ineficiencias en la etapa de aireado o también debido al efecto de la temperatura en la etapa de calcinación, factores que pueden llevar a la aglomeración del material.

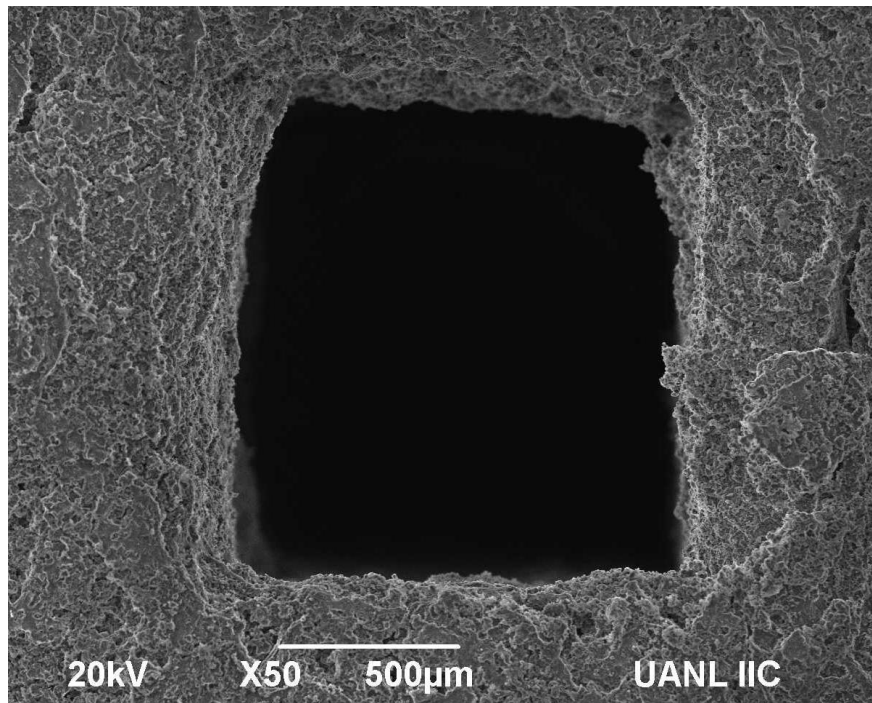
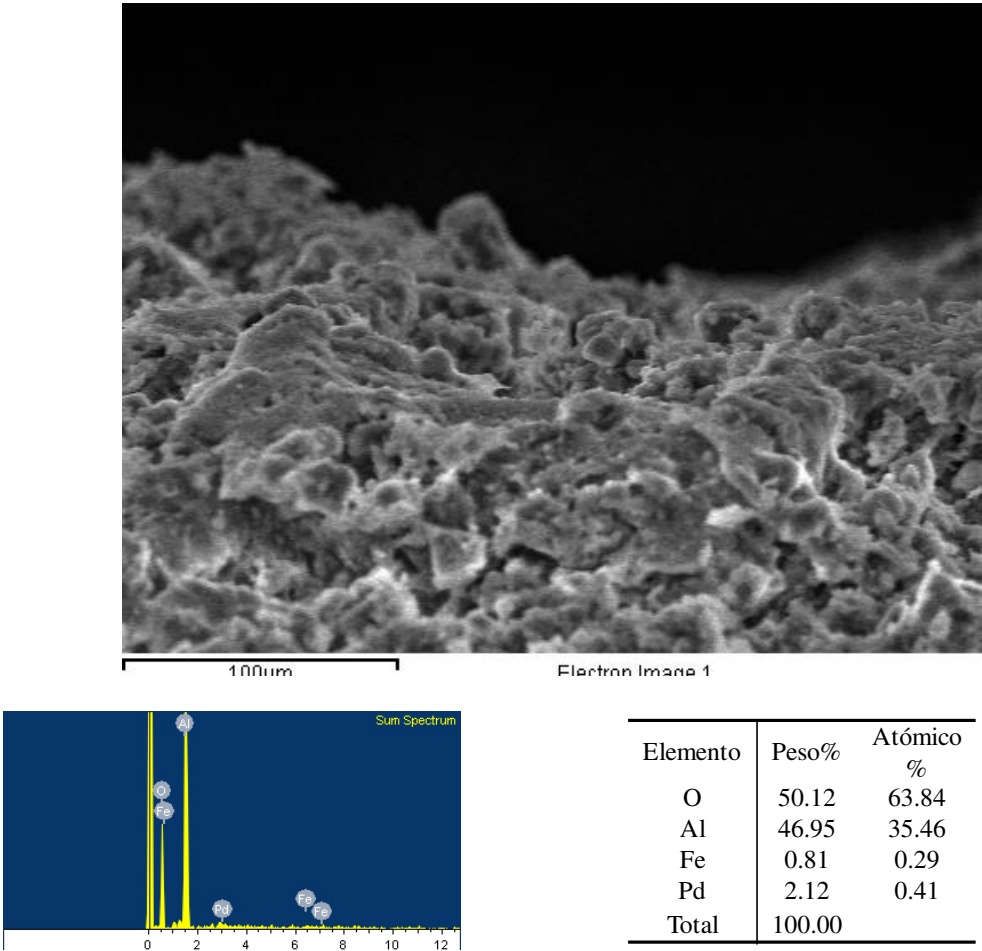
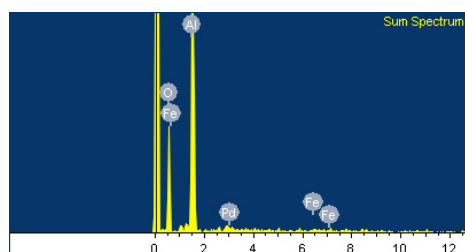
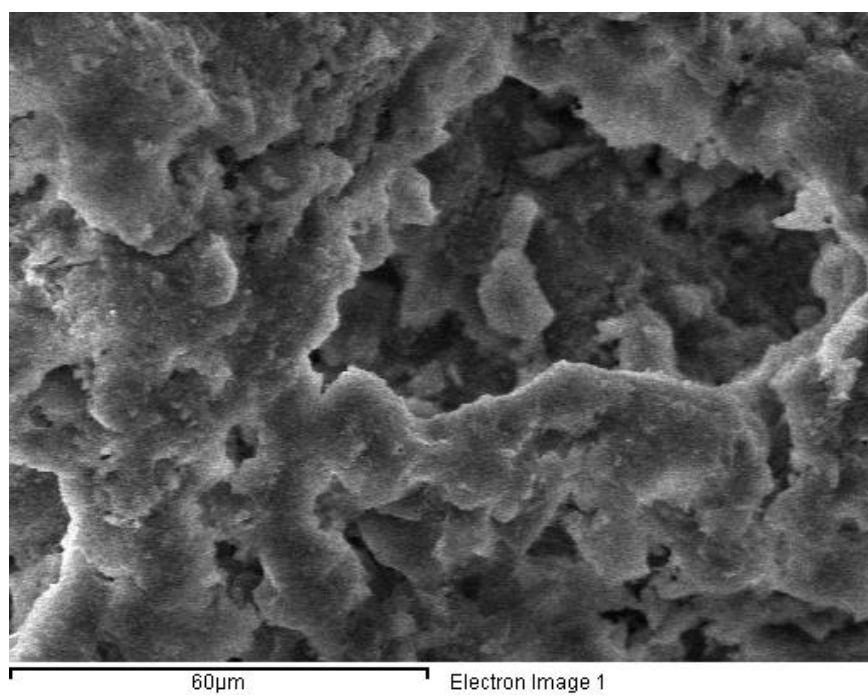


Figura 17. Micrografía MEB de un canal del monolito Pd-Fe/Al₂O₃.

En relación al análisis EDS practicado sobre la capa catalítica depositada, se puede ver que según los resultados mostrados en la Figura 18, se obtuvo una distribución de elementos variable dependiendo de la zona en la que se enfoca el análisis. Esto como consecuencia de la poca uniformidad en la que se logró depositar la capa catalítica, lo cual puede provocar una distribución poco uniforme de los metales que componen la fase activa.





Elemento	Peso %	Atómico %
O	49.04	62.37
Al	49.37	37.23
Fe	0.51	0.19
Pd	1.08	0.21
Total	100.00	

Figura 18. Resultados del análisis EDS sobre un canal del monolito Pd-Fe/ Al_2O_3 .

7.3 Pruebas catalíticas

Después de la caracterización descrita anteriormente, los monolitos recubiertos fueron puestos a prueba en el proceso de reformado seco. A continuación se detallan los resultados de esta evaluación.

7.3.1 Catalizadores Pd-Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃

Haciendo uso de los monolitos Pd-Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃, se cuantificó la concentración del gas de salida en función de la temperatura programada de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 19.

Se evidencía que se requieren temperaturas por encima de 600°C para que se registre producción apreciable de H₂ y que esta se ve beneficiada con el aumento de la temperatura. Se destaca también que teniendo en cuenta la concentración de los productos a la salida, la relación H₂/CO resultó ser menor a 1 para todo el intervalo de temperaturas. Lo anterior representa un indicio de la ocurrencia de reacciones en paralelo, en especial la reacción inversa de desplazamiento con vapor (RWGS por su siglas en inglés) [10].

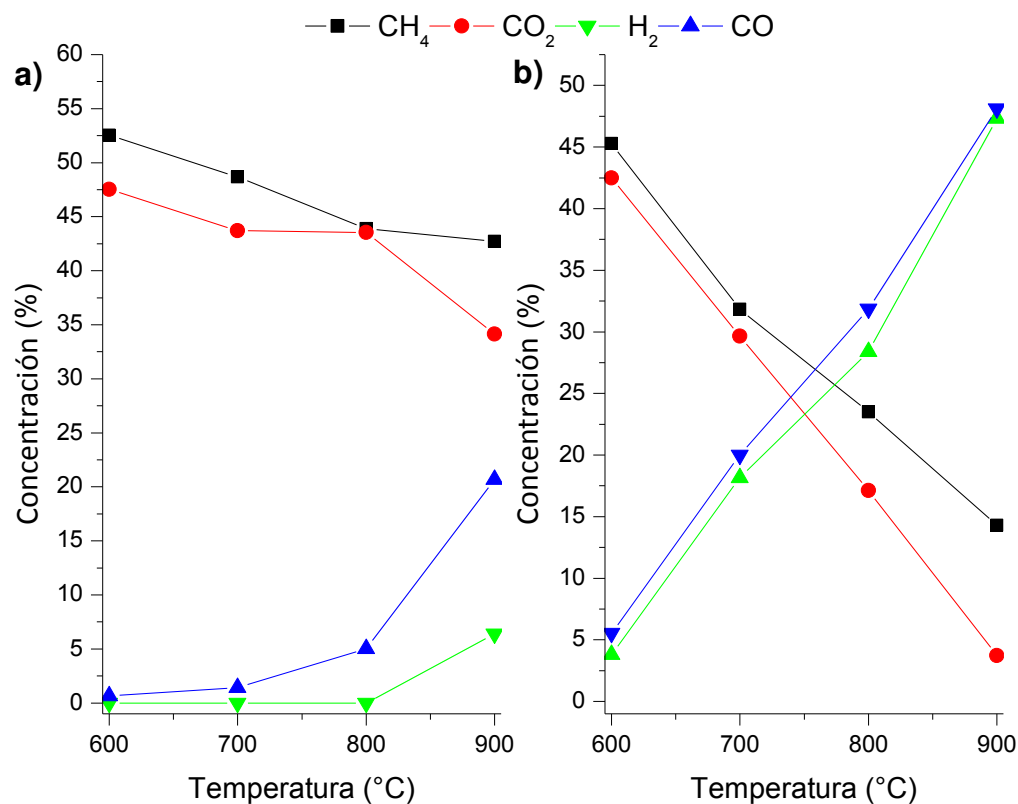


Figura 19. Concentración de los gases de salida para el catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ (a) y Pd-Fe/Al₂O₃ (b).

Si bien se efectuó la misma experimentación en ambos monolitos, el recubierto con catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ demostró un desempeño menos satisfactorio. La producción de gas de síntesis fue considerablemente menor en todo el intervalo de temperaturas y fue necesario llevar la reacción hasta temperaturas más altas con el propósito de obtener una producción apreciable.

A partir de los datos de concentración, se determinó la conversión del CH_4 mediante la Ecuación 4. Los resultados se graficaron en función de la

temperatura de reacción y se presentan en la Figura 20. En ella se observa principalmente que la conversión experimenta un incremento con la temperatura. Esta tendencia tiene su fundamento en los requerimientos termodinámicos propios de la naturaleza de la reacción de reformado seco, los cuales establecen que por ser un proceso endotérmico (247 kJ/mol) se requieren temperaturas altas (superiores a 900°C) en aras de obtener conversiones completas de CH₄ [6], [90]. Otro aspecto a destacar es que de los dos monolitos, el recubierto con Pd-Fe/Al₂O₃ fue el que permitió obtener mayor conversión en todo el intervalo de temperaturas.

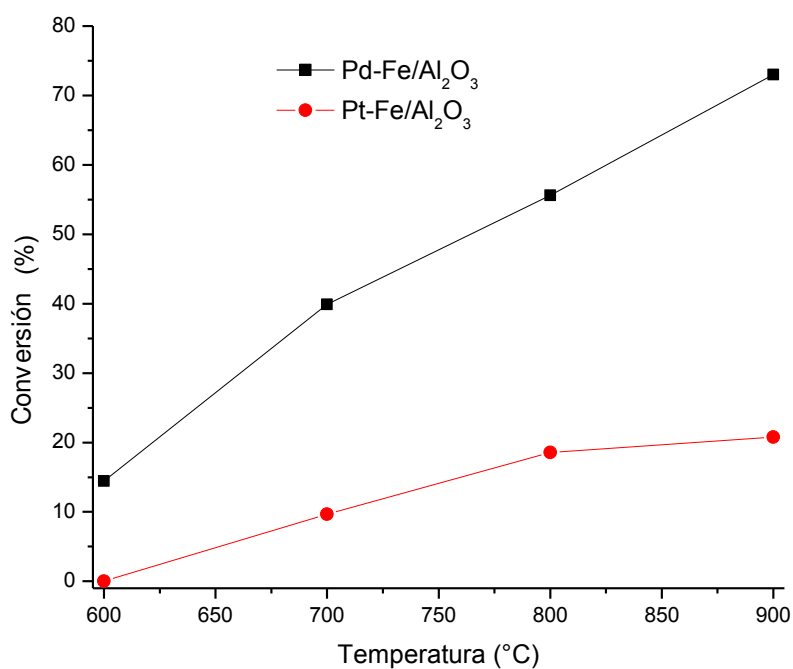


Figura 20. Conversión de CH₄ para los monolitos Pd-Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃.

Adicionalmente, se determinó la selectividad hacia H_2 para los dos catalizadores haciendo uso de la Ecuación 5. Los resultados mostrados en la Figura 21 muestran una tendencia ascendente a medida que se incrementa la temperatura de reacción. Lo anterior puede deberse a que el incremento de esta variable trae consigo el suministro suficiente de energía para beneficiar la ocurrencia de reacciones elementales relacionadas con la formación de H_2 . Entre dichas reacciones están la disociación del CH_4 y descomposición de intermediarios CH_xO , los cuales según establecen y reportan Bradford y Vannice, tienen altas energías de activación [91].

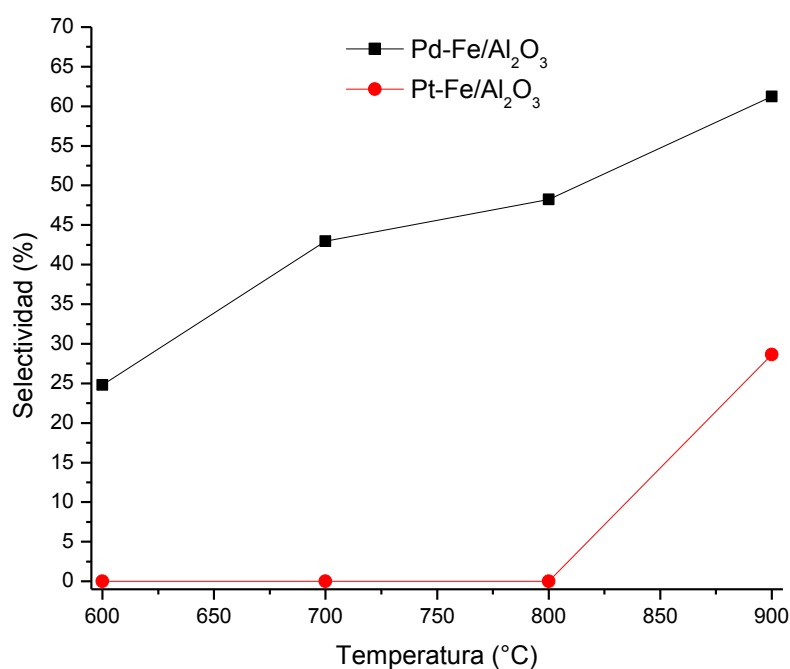


Figura 21. Selectividad de H_2 para los monolitos Pd-Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃.

En aras de comparar los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura, se elaboró la Tabla 8. En ella se recopilan algunas investigaciones sobre reformado de biogás tanto en sistemas de lecho fijo como reactores monolíticos. La búsqueda se enfocó hacia estudios con catalizadores de fase activa semejante (platino, paladio, hierro) [14], [15], [50], [51] , sin embargo; para la categoría de reactores monolíticos no se encontró antecedentes de fase activa similar, por lo que se muestran investigaciones en las que usaron monolitos preparados con catalizadores Ni/Al₂O₃ [53], [92].

Tabla 8. Desempeño catalítico: tabla comparativa.

Catalizador	CH ₄ /CO ₂	WHSV h ⁻¹	Temp °C	XCH ₄	H ₂ /CO	REF
Pt/Al ₂ O ₃	1.00	8.86	700	57	0.60	Ballarini <i>et al.</i> (2005)
Pt/Al ₂ O ₃	1.00	18.05	700	65	0.6	García <i>et al.</i> (2010b)
Pd/Al ₂ O ₃	1.00	17.06	700	90	0.8	Shi y Zang (2012)
Pt-Fe/Al ₂ O ₃	1.25	7.12	700	45	0.4	Martínez (2015)
Ni- Ru/Al ₂ O ₃ /monolito	1.00	174.15	800	78	0.90	Luisetto <i>et al.</i> (2017)
Ni/Al ₂ O ₃ /monolito	1.00	151.72	800	60	0.85	
Ni/Al ₂ O ₃ /monolito	1.0	40.03	700	73	0.90	Fukuhara <i>et al.</i>

Ni/Al ₂ O ₃ /monolito comercial	1.0	40.03	700	61	0.93	(2013)
Pd-Fe/Al ₂ O ₃ /monolito	1.25	30.88	700	40	0.90	Este trabajo
Pt-Fe/Al ₂ O ₃ /monolito	1.25	40.52	700	10	0.30	Este trabajo

A partir de la información registrada en la tabla, se puede establecer que las conversiones obtenidas para el monolito Pd-Fe/Al₂O₃ son inferiores a lo reportado en la literatura. Sin embargo, se debe tener en cuenta una consideración importante. El desempeño catalítico no depende exclusivamente de las condiciones de operación, sino que también tienen influencia factores como las propiedades morfológicas y estructurales del catalizador, la composición del biogás, la forma de lecho catalítico, entre otros; resulta difícil realizar una comparación justa en términos de conversión de CH₄ y selectividad de H₂.

7.3.2 Catalizadores Pd-Fe/Fau y Pt-Fe/Fau

Los resultados de las pruebas catalíticas para los monolitos con recubrimientos de zeolita se muestran en la Figura 22. Se calculó la conversión de forma análoga haciendo uso de la Ecuación 4 y se graficó en función de la temperatura de reacción. Se observa en la figura que las conversiones para ambos monolitos disminuyen con la temperatura llegando incluso a ser

cercanas a cero. Cabe destacar que, si bien se obtuvo conversión de CH_4 a 400°C , no se registró producción de H_2 en todo el intervalo de trabajo. Por lo que la conversión inicial se asoció a la generación de carbono debido a reacciones complementarias como la Boudouard y reducción de CO .

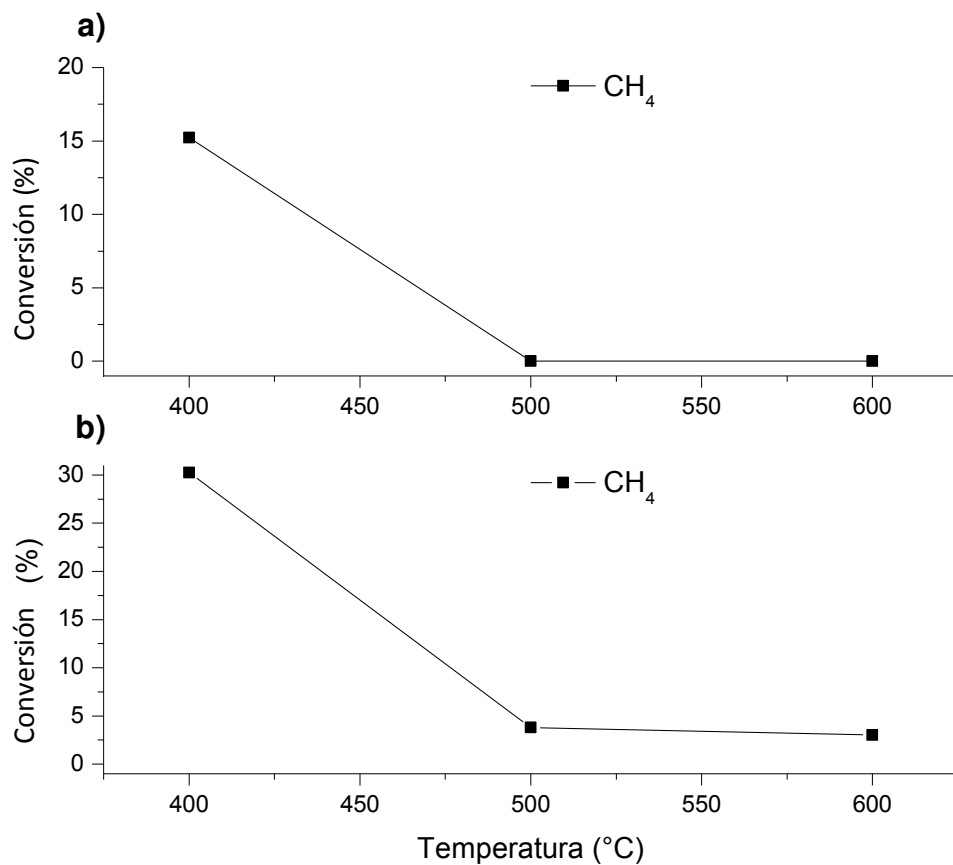


Figura 22. Conversión de CH_4 para los catalizadores soportados en zeolita. a) Pt-Fe/Fau y b) Pd-Fe/Fau

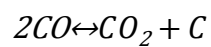
Sobre estos resultados cabe mencionar que en este caso las pruebas catalíticas se hicieron en un intervalo de temperaturas menor a 600°C , debido a las limitaciones que presentó la zeolita sintetizada en cuanto a su estabilidad

térmica. Lo anterior con base en los resultados del análisis DRX (Figura 12), en el cual se evidenció que el material experimenta un proceso de amorfización a temperaturas superiores a los 600°C. Esto impidió que se trabajara a mayores temperaturas, las cuales según se vio en los resultados de los monolitos con recubrimientos de alúmina, benefician el desempeño de la reacción de reformado.

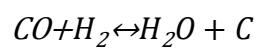
7.3.3 Pruebas de estabilidad

La prueba de estabilidad se efectuó haciendo uso de un monolito depositado con catalizador Pd-Fe/Al₂O₃ por ser el que mejores resultados mostró en la etapa de evaluación catalítica.

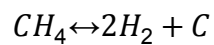
En la Figura 23 se muestran los resultados para la prueba de estabilidad con una duración de 8 horas de reacción continua a 800°C. Es evidente como la selectividad hacia H₂ disminuye con el tiempo hasta alcanzar una condición de estabilidad. Dicha disminución en el desempeño puede tener su fundamento en la deposición de carbono sobre la superficie del monolito. Es conocido que junto con la reacción principal de reformado seco, se pueden presentar reacciones secundarias que generan carbono. Entre estas están la de Boudouard (Ecuación 9), reducción de CO (Ecuación 10) y descomposición de CH₄ (Ecuación 11).



Ecuación 9



Ecuación 10



Ecuación 11

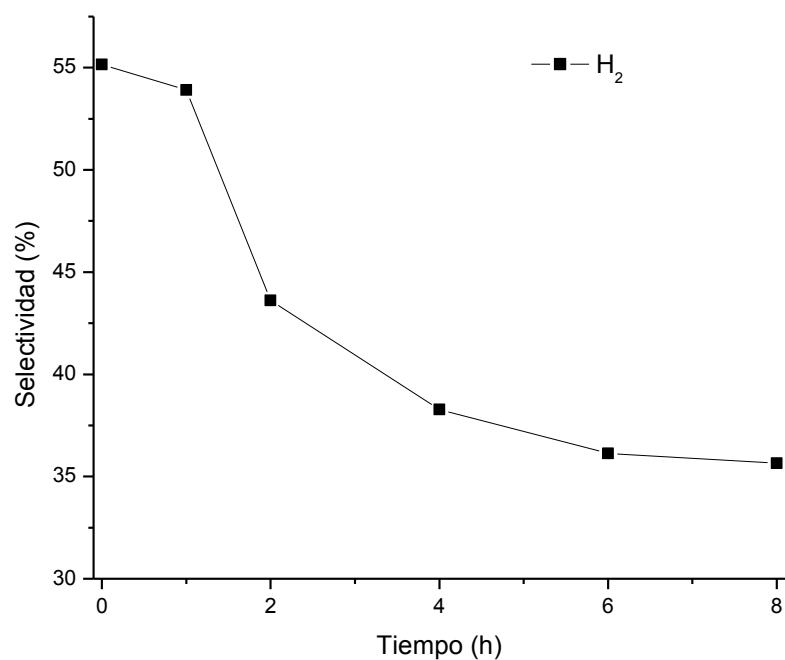


Figura 23. Selectividad del H₂ en función del tiempo de reacción para el catalizador Pd-Fe/Al₂O₃.

La deposición de carbono puede evidenciarse visualmente en la Figura 24, la cual muestra el monolito después de someterse a las pruebas de estabilidad.

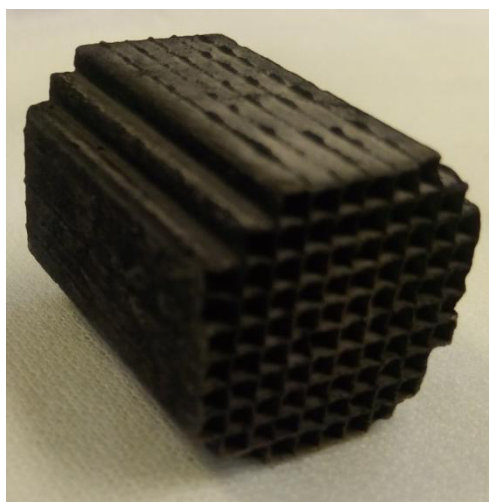


Figura 24. Monolito Pd-Fe/Al₂O₃ después de la prueba de estabilidad.

A su vez, con el propósito de corroborar la formación de carbono sobre el monolito recubierto, se realizó análisis MEB acoplado a EDS al monolito utilizado en la prueba de estabilidad. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 25. En ellas se evidencia la formación de obstrucciones en algunos canales del monolito y la pérdida de material catalítico depositado.

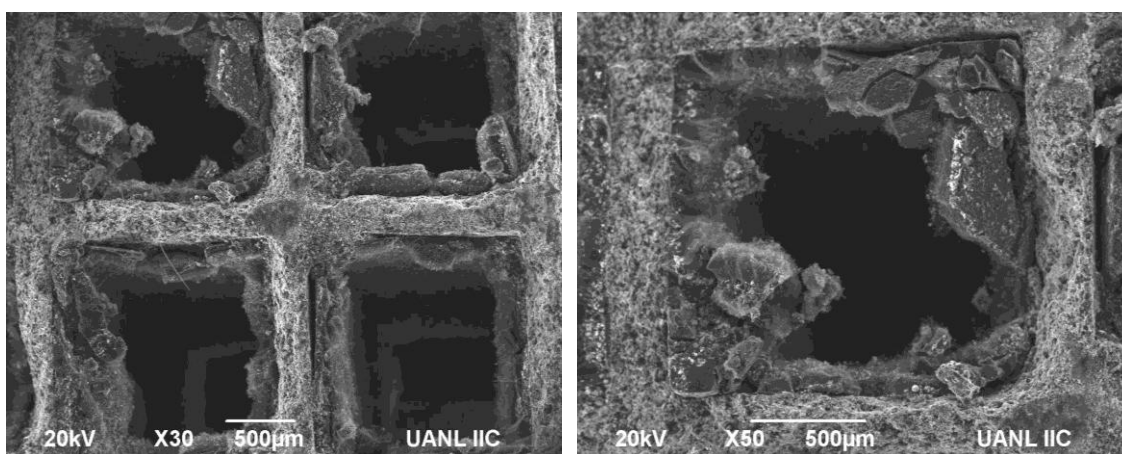


Figura 25. Micrografías MEB del monolito usado.

El análisis por EDS practicado sobre las obstrucciones evidenciadas en la micrografía del monolito usado, muestra que estas están compuestas principalmente por carbono. Confirmando la suposición de que la formación de carbono era la responsable de la pérdida de actividad que mostraron las pruebas de estabilidad. Resultados similares se reportan en otras investigaciones, en ellas se ha asociado de igual forma la presencia de carbono en los monolitos usados como la principal causa de desactivación [43], [44].

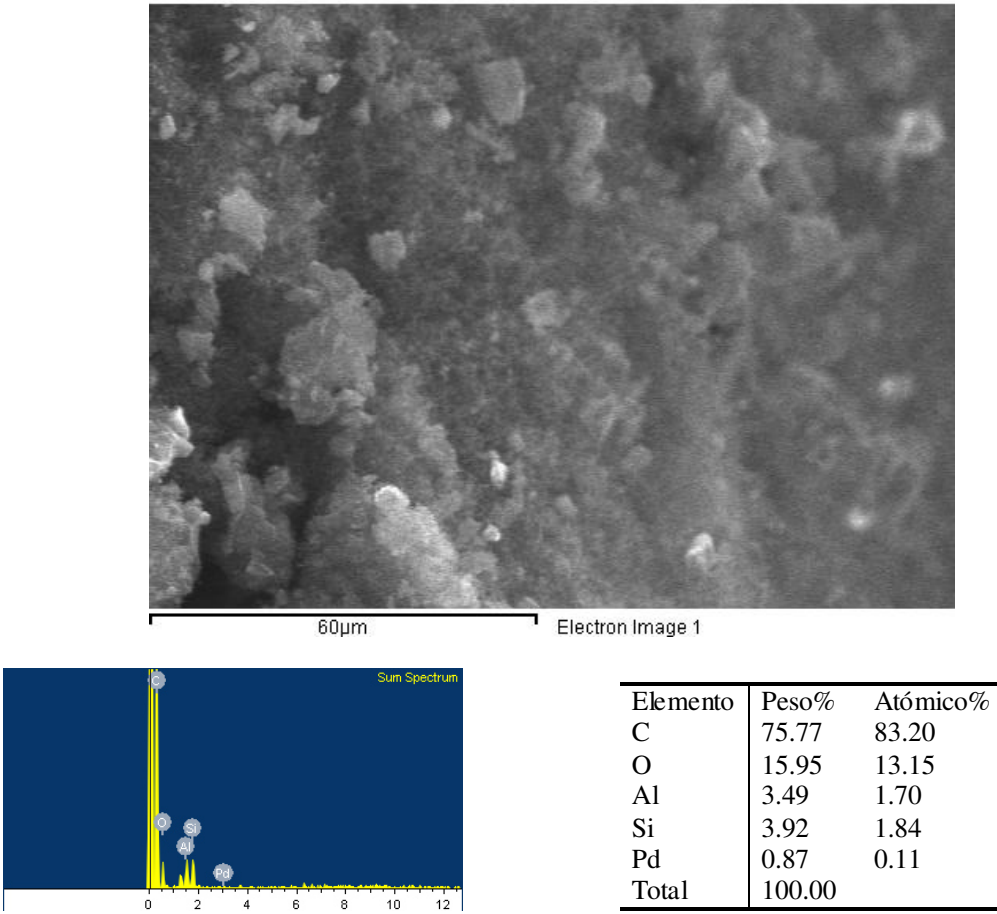


Figura 26. Resultados del análisis EDS para el monolito Pd-Fe/Al₂O₃ usado.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

- La metodología de impregnación-depositación aplicada permitió recubrir las paredes de los monolitos con una capa catalítica. La ganancia en peso final alcanzada (8.8% en promedio) fue influenciada por el tamaño de partícula del material de soporte. Obteniéndose una mayor ganancia (1.8 veces más) para el material de menor tamaño de partícula en este caso la zeolita.
- Aplicando los análisis de FTIR y DRX sobre la zeolita sintetizada se logró verificar aspectos como bandas de vibración y patrones de difracción característicos de este tipo de materiales, confirmando la pertinencia de la metodología de síntesis aplicada.
- La síntesis hidrotermal empleada para la obtención de zeolita, dio como resultado un material compuesto por dos fases cristalinas (LTA y faujasita) según se evidenció con el análisis DRX.
- A partir de los difractogramas a distintas temperaturas de calcinación aplicados a la zeolita sintetizada, se constató una deficiente estabilidad

térmica de este material, siendo susceptible de perder su estructura cristalina cuando se somete a temperaturas por encima de 700 °C.

- Con base en los resultados determinados mediante análisis TPR, se identificaron y cotejaron con la información bibliográfica existente, los eventos de reducción de los catalizadores monometálicos. Los desplazamientos en dichos eventos, presentados para el catalizador bimetalico Pt-Fe/Al₂O₃, se consideraron como un primer indicio de la interacción entre los metales que componen la fase activa.
- Los resultados de fisisorción para la zeolita calcinada arrojaron una deficiente área superficial y clasificaron el material como no poroso o macroporoso. Lo anterior está concordancia con resultados de otros análisis, en los que se evidenció la pérdida de estructura que sufre la zeolita al ser calcinada.
- Las micrografías obtenidas mediante análisis MEB evidenciaron que se logró depositar el recubrimiento catalítico sobre las paredes del monolito. Con base en las imágenes se estimó un espesor aproximado de 58.1 μm. Sin embargo, no se pudo asegurar una distribución uniforme de los metales sobre la superficie, según los resultados de EDS.

- Las pruebas catalíticas para los monolitos con catalizadores de alúmina arrojaron mejores resultados para el tipo Pd-Fe/Al₂O₃. Para este monolito se logró una conversión de CH₄ superior al 70% y selectividad hacia H₂ cercana al 60%.
- El monolito con catalizador Pt-Fe/Al₂O₃ tuvo un comportamiento menos satisfactorio, ya que fue necesario una mayor temperatura de reacción para registrar producción de H₂ y la conversión de CH₄ no superó el 20%.
- El uso de monolitos con catalizadores soportados en zeolitas arrojó resultados no satisfactorios, puesto que no se registró producción de H₂ en todo el intervalo de trabajo (400-600°C). Las temperaturas a las que se trabajó por limitación del material no ofrecieron las condiciones para que la reacción llegara a buen término.
- Las pruebas de estabilidad reflejaron una desactivación progresiva del monolito recubierto. Este suceso se consideró una consecuencia de la formación de carbono en la superficie del monolito, con base en las micrografías SEM y el análisis EDS practicados al monolito usado en la prueba de estabilidad.

- Los desempeños catalíticos para los monolitos Pd-Fe/Al₂O₃ y Pt-Fe/Al₂O₃ son aceptables si se tiene en cuenta la pequeña carga catalítica agregada a los monolitos, la cual alcanzó conversiones y selectividades equiparables a los resultados reportados por investigaciones en sistemas de lecho fijo.

CAPITULO 9

RECOMENDACIONES

- Como se evidenció en los resultados mostrados, la fase activa no quedó distribuida uniformemente sobre el recubrimiento catalítico por tanto, sería conveniente probar otra metodología de deposición que permita una mejor distribución.
- Es conveniente realizar pruebas de adherencia sobre los monolitos recubiertos, con el propósito de corroborar la estabilidad mecánica de la capa catalítica.
- Por el alcance del proyecto se empleo gas sintético para las pruebas catalíticas, sin embargo; como perspectiva a futuro debería considerarse utilizar biogás real y poner a prueba los catalizadores que mayor rendimiento ofrecieron.
- Con el propósito de realizar una comparación más justa de los resultados, es recomendable poner a prueba los catalizadores monolíticos bajo condiciones de operación que aseguren un valor de WHSV mayor.

CAPITULO 10

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IPCC, “Cambio climático 2014: Impactos, adaptación y vulnerabilidad,” 2014.
- [2] Banco Mundial, “What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management,” *FEBS J.*, vol. 281, no. 19, p. 4556, 2014.
- [3] D. Deublein and A. Steinhauser, “Biogas,” in *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-Blackwell, 2010, pp. 85–95.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, “Global Mitigation of Non-CO₂ Greenhouse Gases,” *Environ. Prot.*, no. June, pp. 2010–2030, 2013.
- [5] IPCC, *Summary for Policymakers*. 2014.
- [6] M. P. Kohn, “Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production,” 2012.
- [7] H. J. Alves, C. Bley Junior, R. R. Niklevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo, and C. H. Coimbra-Araújo, “Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 13, pp. 5215–5225, 2013.
- [8] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, “Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, 2015.
- [9] US Department of Energy, “Report of the Hydrogen Production Expert Panel: A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee,” *DoE Fuel Cell Technol. Off.*, no. October 2012, 2013.
- [10] A. Abuşoğlu, S. Demir, and E. Özahi, “Energy and economic analyses of models developed for sustainable hydrogen production from biogas-based electricity and sewage sludge,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 13426–12435, 2016.

- [11] W. C. Chung and M. B. Chang, "Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH₄ and possible synergistic effects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, pp. 13–31, 2016.
- [12] S. A. Theofanidis, V. V. Galvita, H. Poelman, and G. B. Marin, "Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: Role of Fe," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 5, pp. 3028–3039, 2015.
- [13] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO₂ catalyst: Process optimization," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4875–4886, 2011.
- [14] A. D. Ballarini, S. R. De Miguel, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, and A. A. Castro, "Reforming of CH₄ with CO₂ on Pt-supported catalysts: Effect of the support on the catalytic behaviour," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 481–486, 2005.
- [15] M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, and L. J. Alemany, "Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane," *J. Catal.*, vol. 270, no. 1, pp. 136–145, 2010a.
- [16] F. J. Al-Doghachi, Z. Zainal, M. I. Saiman, Z. Embong, and Y. H. Taufiq-Yap, "Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg_{1-x}Ni_xO Catalysts," *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 18–25, 2015.
- [17] G. Dimas-Rivera, J. de la Rosa, C. Lucio-Ortiz, J. De los Reyes Heredia, V. González, and T. Hernández, "Desorption of Furfural from Bimetallic Pt-Fe Oxides/Alumina Catalysts," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 527–541, Jan. 2014.
- [18] A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I. G. Danilova, L. M. Plyasova, I. A. Polukhina, and A. I. Boronin, "Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 97, no. 1–2, pp. 57–71, 2010.
- [19] M. C. Kim, T. W. Kim, H. J. Kim, C. U. Kim, and J. W. Bae, "Aqueous phase reforming of polyols for hydrogen production using supported Pt-Fe bimetallic catalysts," *Renew. Energy*, vol. 95, pp. 396–403, 2016.
- [20] J. Niu, X. Du, J. Ran, and R. Wang, "Dry (CO₂) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 376, pp. 79–90, 2016.

- [21] S. Ozkara-Aydinoglu, E. Ozensoy, and A. E. Aksoylu, "The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 24, pp. 9711–9722, 2009.
- [22] W. Rachmady and M. A. Vannice, "Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study," *J. Catal.*, vol. 207, no. 2, pp. 317–330, 2002.
- [23] A. V. H. Soares, G. Perez, and F. B. Passos, "Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, pp. 77–87, 2016.
- [24] M. Yang, H. Guo, Y. Li, and Q. Dang, "CH₄-CO₂ reforming to syngas over Pt-CeO₂-ZrO₂/MgO catalysts: Modification of support using ion exchange resin method," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 76–82, 2012.
- [25] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, and T. Yashima, "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 5, pp. 555–561, 2006.
- [26] M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, I. Malpartida, and L. J. Alemany, "Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different Al₂O₃," *Catal. Today*, vol. 149, no. 3–4, pp. 380–387, 2010b.
- [27] M. Yang and H. Papp, "CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalysts," *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 199–204, 2006.
- [28] L. Foppa, M. C. Silaghi, K. Larmier, and A. Comas-Vives, "Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: Insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations," *J. Catal.*, vol. 343, pp. 196–207, 2016.
- [29] Cassinelli, Damyanova, Parizotto, Zanchet, Bueno, and Marques, "Study of the properties of supported Pd catalysts for steam and autothermal reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 475, pp. 256–269, 2014.
- [30] A. Yamaguchi and E. Iglesia, "Catalytic activation and reforming of methane on supported palladium clusters," *J. Catal.*, vol. 274, no. 1, pp. 52–63, 2010.

- [31] Y.-H. (Cathy) Chin, C. Buda, M. Neurock, and E. Iglesia, "Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 41, pp. 15425–15442, 2013.
- [32] R. Craciun, W. Daniell, and H. Knözinger, "The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 230, no. 1–2, pp. 153–168, Apr. 2002.
- [33] B. Li, K. Maruyama, M. Nurunnabi, K. Kunitomi, and K. Tomishige, "Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 275, no. 1–2, pp. 157–172, 2004.
- [34] P. Hernán, A. María, E. Natalia, S. Beatriz, and J. Guillermo, "Catalizadores bimetálicos de Pt-Fe para la oxidación de CO en H₂," 2007.
- [35] A. H. Fakeeha, W. U. Khan, A. S. Al-Fatesh, and A. E. Abasaeed, "Stabilities of zeolite-supported Ni catalysts for dry reforming of methane," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 4, pp. 764–768, 2013.
- [36] P. Frontera, A. Macario, A. Aloise, F. Crea, P. L. Antonucci, J. B. Nagy, F. Frusteri, and G. Giordano, "Catalytic dry-reforming on Ni–zeolite supported catalyst," *Catal. Today*, vol. 179, no. 1, pp. 52–60, 2012.
- [37] D. Halliche, O. Cherifi, Y. B. Taarit, and a. Auroux, "Catalytic reforming of methane by carbon dioxide over nickel-exchanged zeolite catalysts," *Kinet. Catal.*, vol. 49, no. 5, pp. 667–675, 2008.
- [38] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, and E. E. Miró, "Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 106, no. 1, pp. 25–33, 2005.
- [39] N. Al-Yassir and R. Le Van Mao, "Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 317, no. 2, pp. 275–283, Feb. 2007.
- [40] A. R. Ferreira, E. Küçükbentli, S. de Gironcoli, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, E. Konstantinova, and A. A. Leitão, "Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations," *Chem. Phys.*, vol. 423, pp. 62–

72, Sep. 2013.

- [41] S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, "Durability of a Ni based monolithic catalyst in the autothermal reforming of biogas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4727–4734, 2009.
- [42] S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, "Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 477–481, 2010.
- [43] S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, "Start-up procedures in autothermal reforming of biogas over a Ni based catalytic monolith," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 9, pp. 1300–1304, 2009.
- [44] R. Balzarotti, C. Italiano, L. Pino, C. Cristiani, and A. Vita, "Ni/CeO₂-thin ceramic layer depositions on ceramic monoliths for syngas production by Oxy Steam Reforming of biogas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 149, pp. 40–48, 2016.
- [45] P. Brussino, J. P. Bortolozzi, V. G. Milt, E. D. Banús, and M. A. Ulla, "Alumina-Supported Nickel onto Cordierite Monoliths for Ethane Oxidehydrogenation: Coating Strategies and Their Effect on the Catalytic Behavior," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 6, pp. 1503–1512, 2016a.
- [46] P. Brussino, J. . Bortolozzi, V. G. Milt, E. D. Banús, and M. A. Ulla, "NiCe/ γ -Al₂O₃ coated onto cordierite monoliths applied to Oxidative Dehydrogenation of Ethane (ODE)," *Catal. Today*, vol. 273, pp. 259–265, 2016b.
- [47] C. S. Lau, A. Tsolakis, and M. L. Wyszynski, "Biogas upgrade to syn-gas (H₂ e CO) via dry and oxidative reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 397–404, 2010.
- [48] R. M. Heck, S. Gulati, and R. J. Farrauto, "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 82, no. 1–3, pp. 149–156, 2001.
- [49] O. Larlus, S. Mintova, and T. Bein, "Environmental syntheses of nanosized zeolites with high yield and monomodal particle size distribution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1, pp. 405–412, 2006.
- [50] C. Shi and P. Zhang, "Effect of a second metal (Y, K, Ca, Mn or Cu)

addition on the carbon dioxide reforming of methane over nanostructured palladium catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115–116, pp. 190–200, 2012.

- [51] J. M. Martínez Pérez, “Actividad de catalizadores bimetálicos para la producción de hidrógeno a partir de biogás,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015.
- [52] A. Vita, C. Italiano, M. A. Ashraf, L. Pino, and S. Specchia, “Syngas production by steam and oxy-steam reforming of biogas on monolith-supported CeO₂-based catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–14, 2017.
- [53] I. Luisetto, C. Sarno, D. De Felicis, F. Basoli, C. Battocchio, S. Tuti, S. Licoccia, and E. Di Bartolomeo, “Ni supported on γ -Al₂O₃ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 158, pp. 130–140, 2017.
- [54] A. Standard, “Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography 1,” vol. 90, no. Reapproved 2015, pp. 1–5, 2014.
- [55] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, and J. Ma, “Biogas reforming for hydrogen production over a Ni-Co bimetallic catalyst: Effect of operating conditions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 13013–13020, 2010.
- [56] V. Zholobenko, A. Garforth, and J. Dwyer, “TGA-DTA study on calcination of zeolitic catalysts,” *Thermochim. Acta*, vol. 294, no. 1, pp. 39–44, 1997.
- [57] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, and T. Okubo, “Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 89, no. 1–3, pp. 227–234, 2006.
- [58] T. C. Duan, T. Nakano, and Y. Nozue, “Evidence for ferromagnetism in rubidium clusters incorporated into zeolite A,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2 SUPPL. PART 2, pp. 1013–1015, 2007.
- [59] T. Nakano, T. Mizukane, and Y. Nozue, “Insulating state of Na clusters and their metallic transition in low-silica X zeolite,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 4, pp. 650–653, 2010.
- [60] L. Hu, S. Xie, Q. Wang, S. Liu, and L. Xu, “Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 1, p. 15001, 2009.

- [61] J. Čejka and R. E. Morris, *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [62] K. Wieczorek-Ciurowa and A. J. Kozak, "The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 58, no. 3, pp. 647–651, 1999.
- [63] D. Radivojević, K. Seshan, and L. Lefferts, "Preparation of well-dispersed Pt/SiO₂ catalysts using low-temperature treatments," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 301, no. 1, pp. 51–58, 2006.
- [64] S. Yuvaraj, F. Y. Lin, T. H. Chang, and C. T. Yeh, "Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 4, pp. 1044–1047, 2003.
- [65] G. Cruciani, "Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 9–10, pp. 1973–1994, 2006.
- [66] C. A. Ríos R., J. A. Oviedo V., J. A. Henao M., and M. A. Macías L., "A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications," *Catal. Today*, vol. 190, no. 1, pp. 61–67, 2012.
- [67] P. Morales-Pacheco, J. M. Domínguez, L. Bucio, F. Alvarez, U. Sedran, and M. Falco, "Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene," *Catal. Today*, vol. 166, no. 1, pp. 25–38, 2011.
- [68] Y. P. de Peña and W. Rondón, "Linde Type a Zeolite and Type Y Faujasite as a Solid-Phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 4, no. 8, pp. 387–397, 2013.
- [69] A. W. Chester and E. G. Derouane, *Zeolite Characterization and Analysis: A Tutorial*. 2009.
- [70] W. Mozgawa, W. Jastrzębski, and M. Handke, "Vibrational spectra of D4R and D6R structural units," *J. Mol. Struct.*, vol. 744–747, no. SPEC. ISS., pp. 663–670, 2005.
- [71] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites:

- Precursors, intermediates and reaction mechanism,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
- [72] S. Yang, Q. Li, M. Wang, and A. Navrotsky, “Competition of FAU and LTA in the synthesis system,” vol. 87, pp. 261–267, 2006.
- [73] M. Jafari, A. Nouri, M. Kazemimoghdam, and T. Mohammadi, “Investigations on hydrothermal synthesis parameters in preparation of nanoparticles of LTA zeolite with the aid of TMAOH,” *Powder Technol.*, vol. 237, pp. 442–449, 2013.
- [74] V. A. Mazziari, J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, and C. L. Pieck, “Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 161–168, 2009.
- [75] I. Contreras-Andrade and A. Va, “Influence of the Synthesis Method on the Catalytic Behavior of Pt and PtSn/Al₂O₃ Reforming Catalyst,” *Energy & Fuels*, no. 14, pp. 3835–3841, 2009.
- [76] T. S. Mozer and F. B. Passos, “Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al₂O₃ and Pt/Nb₂O₅ catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13369–13378, 2011.
- [77] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, and J. M. Parera, “Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/γ-Al₂O₃-Cl,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 105–116, 2004.
- [78] A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, and R. W. Rice, “Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/γ-Al₂O₃ for the selective oxidation of CO,” *J. Catal.*, vol. 224, no. 2, pp. 304–313, 2004.
- [79] N. Lingaiah, P. S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, F. J. Berry, and L. E. Smart, “Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd-Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene,” *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 9, pp. 391–397, 2002.
- [80] M. Liang, W. Kang, and K. Xie, “Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 110–113, 2009.
- [81] G. Munteanu, L. Ilieva, and D. Andreeva, “Kinetic parameters obtained

from TPR data for α -Fe₂O₃ and systems,” *Thermochim. Acta*, vol. 291, no. 1–2, pp. 171–177, 1997.

- [82] H. J. Wan, B. S. Wu, C. H. Zhang, H. W. Xiang, Y. W. Li, B. F. Xu, and F. Yi, “Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 10, pp. 1538–1545, 2007.
- [83] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 24, pp. 8075–8098, 2012.
- [84] J. Jia, J. Shen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang, and D. Liang, “A study on reduction behaviors of the supported platinum – iron catalysts,” pp. 177–184, 1999.
- [85] G. L. Dimas-Rivera, J. Rivera De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, D. X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, D. I. García Gutiérrez, and C. Solís Maldonado, “Bimetallic Pd-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalyst used in the ring opening of 2-methylfuran to selective formation of alcohols,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 543, no. June, pp. 133–140, 2017.
- [86] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [87] J. Rivera De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, C. D. Pedroza-Solís, D. De Haro-Del Rio, and T. H. García, “La-, Mn- and Fe-Doped Zirconia Washcoats Deposited on Monolithic Reactors via Sol-Gel Method: Characterization and Evaluation of their Mass Transfer Phenomena and Kinetics in Trichloroethylene Combustion,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–19, 2017.
- [88] V. Meille, “Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 315, pp. 1–17, 2006.
- [89] P. Avila, M. Montes, and E. E. Miró, “Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 109, no. 1, pp. 11–36, 2005.
- [90] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, “Thermodynamic analysis of

autothermal steam and CO₂ reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2507–2514, 2008.

- [91] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, “Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 142, no. 1, pp. 97–122, 1996.
- [92] C. Fukuhara, R. Hyodo, K. Yamamoto, K. Masuda, and R. Watanabe, “A novel nickel-based catalyst for methane dry reforming: A metal honeycomb-type catalyst prepared by sol-gel method and electroless plating,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 468, pp. 18–25, 2013.